

МВ и ССО РСФСР

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А. М. ГОРЬКОГО

В. М. ЖУКОВСКИЙ

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ДЛЯ ХИМИКОВ

Учебное пособие

Свердловск

1979

54(075.8)

И 864

Печатается по постановлению редакционно-издательского совета Уральского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.М.Горького

В учебном пособии изложены основные понятия термодинамики неравновесных процессов: некомпенсированная теплота и ее связь с изменением термодинамических функций, скорость изменения энтропии и др. Рассмотрены принципы линейности и взаимности Ойзагера, связь явлений переноса и скоростей химических реакций, понятие о релаксационных явлениях и стационарных состояниях. Приведены конкретные примеры анализа явлений теплопроводности, диффузии, термоэлектричества и других электрокинетических эффектов.

Научный редактор профессор В.Н.Конев

Рецензенты: кафедра радиохимии УПИ; доктор химических наук,
профессор В.Ф.Балакирев

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
I. Основные положения термодинамики.....	3
I.1. Особенности термодинамического метода рассмотрения процессов и явлений	3
I.2. Первое начало термодинамики	7
I.3. Энтропия – тепловая координата состояния. Второе начало термодинамики	II
II. Исходные положения термодинамики неравновесных процессов	16
II.1. История вопроса. Основные уравнения	16
II.2. Химическая переменная и начала термодинамики	20
II.3. Скорость возникновения энтропии и химическое сродство	23
II.4. Скорость возникновения энтропии при теплопередаче...	24
II.5. Открытые системы	26
II.6. Балансы экстенсивных свойств в непрерывных системах (общие принципы).....	32
II.7. Закон сохранения	37
II.8. Локальный баланс энтропии для непрерывных систем....	43
II.9. Соотношения Онзагера	48
III. Применение термодинамики неравновесных процессов.....	55
III.1. Химические реакции (общие принципы).....	55
III.2. Последовательно-параллельные химические реакции.....	58
III.3. Явления переноса и проблемы преобразования сил и потоков	64
III.4. Диффузия в поле внешних сил	66
III.5. Стационарные состояния. Принцип минимума производства энтропии Пригожина-Глансдорфа	73
III.6. Взаимосвязь химических свойств и явлений в кристаллических твердых телах	74
Литература	77

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика неравновесных (необратимых) процессов в последнее время привлекает внимание все более широкого круга исследователей, работающих в различных областях современной науки и техники, особенно при исследовании явлений переноса, сопровождающихся фазовыми и химическими превращениями. Это связано с тем, что термодинамика необратимых процессов, будучи одной из феноменологических теорий, описывает явления в наиболее общем виде, рассматривает процессы переноса в их взаимосвязи и позволяет на этой основе выявить ряд новых закономерностей.

Введение с 1978 г. вопросов неравновесной термодинамики в программу общего курса физической химии для химических специальностей университетов свидетельствует об актуальности данного раздела науки. В связи с этим данное учебное пособие может быть полезным для всех студентов-химиков, углубленно изучающих физическую химию.

Пособие представляет собой изложение специального курса по термодинамике неравновесных процессов для студентов физико-химиков. В нем прежде всего показана связь между классической термодинамикой и термодинамически-феноменологической теорией необратимых процессов. Рассмотрены такие важные для приложения к химическим процессам понятия, как некомпенсированная теплота, химическое сродство, химическая переменная и балансы экстенсивных свойств для дискретных и непрерывных систем. Введены представления о соотношениях линейности и взаимности Л.Онзагера, рассмотрена специфика стационарных состояний.

Наряду с общетеоретическими положениями, учебное пособие содержит примеры некоторых приложений неравновесной термодинамики, в первую очередь, к химическим реакциям различной сложности и явлениям массо- и электропереноса, в том числе и в твердых веществах, характеризующихся анизотропией физических свойств.

І. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

І.1. Особенности термодинамического метода рассмотрения процессов и явлений

Окружающий нас материальный мир непрерывно изменяется. Движение является неотъемлемым атрибутом материи, способом ее существования.

Движение материи проявляется в различных формах, которые по-

стоянно переходят одна в другую. Превращения одной формы движения в другую широко используются в практике. Так, для получения механического движения широко используется электричество, которое, в свою очередь, получается с помощью тепла или химических источников тока.

Мерой движения материи, т.е. его количественной и качественной характеристикой, является энергия, которая, как и движение, может существовать в различных формах.

Движение неуничтожимо, как и сама материя. Принцип неуничтожимости движения выражается в форме одного из наиболее общих законов природы — закона сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ). Энергия не создается и не исчезает бесследно. При всех процессах и явлениях суммарная энергия всех частей материальной системы, участвующих в данном процессе, не увеличивается и не уменьшается, оставаясь постоянной.

ЗСПЭ был впервые сформулирован М.В. Ломоносовым (1747) в письме к Л. Эйлеру: "... все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...". Он является универсальным в том смысле, что ЗСПЭ применим к явлениям, протекающим в сколь угодно больших телах, представляющих совокупность огромного числа молекул, и к явлениям, происходящим с участием одной или немногих молекул.

Наконец, следует отметить, что согласно Ф. Энгельсу, "неуничтожимость движения надо понимать не только в количественном, но и в качественном смысле", т.е. в смысле беспредельной способности к превращению из одной формы в другую.

Законы превращения одной формы энергии в другую изучаются термодинамикой. Ею изучаются и наиболее общие макроскопические свойства материальных тел, проявляющиеся в процессах преобразования одного вида движения материи в другой. В основе термодинамики лежит феноменологический подход к изучению процессов и явлений. Его суть состоит в том, что им не рассматривается атомно-молекулярная структура изучаемых объектов; используются параметры, которые могут быть определены только для макрообъектов; при этом специфические свойства веществ выражаются в форме характеристических параметров, например η — вязкость, ϵ — диэлектрическая проницаемость и др.

Большое превращение материи связано с некоторым процессом. В каждом процессе участвует определенная совокупность материальных тел. В связи с многообразным взаимным влиянием количество так и так

оказывается часто весьма большим. Чтобы облегчить изучение различных процессов, обычно из большого числа тел выделяют (физически или мысленно) некоторую совокупность тел, называемую системой. Термодинамика занимается изучением макроскопических систем, пространственные размеры и время существования которых достаточны для проведения измерений.

Совокупность материальных тел, выходящих за границы системы, называется окружающей средой.

Система и окружающая среда могут взаимодействовать друг с другом. Это взаимодействие в общем случае заключается в передаче от среды к системе или в обратном направлении энергии и массы. Если масса и энергия системы, выделенной из окружающей среды, остаются постоянными, то такая система называется изолированной. Все процессы, происходящие в ней, сводятся к перераспределению энергии и массы между отдельными частями системы.

Если количество вещества в системе остается в рассматриваемом процессе неизменным, т.е. не происходит переноса вещества из окружающей среды в систему и из нее в окружающую среду, то такая система называется закрытой. Процессы, происходящие в такой системе, заключаются в перераспределении вещества между отдельными ее частями, а также в передаче энергии от системы к окружающей среде или в противоположном направлении.

Системы, взаимодействие которых с внешней средой может заключаться помимо обмена энергией также во взаимных переходах вещества, называются открытыми.

Изолированная система, независимо от своего начального состояния, в конечном итоге приходит в состояние, которое в дальнейшем уже не меняется. Это конечное состояние называется состоянием термического, или теплового, равновесия.

Если две изолированные системы A и B приведены в контакт друг с другом, то полная система $[A + B]$ в конечном итоге приходит в состояние теплового равновесия. Это означает, что системы A и B находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом, а каждая из систем в отдельности также находится в состоянии теплового равновесия. Такое равновесие не нарушится, если устранить контакт между системами, а затем через некоторое время восстановить его.

Отсюда следует нулевой закон термодинамики (закон транзитивности теплового равновесия, сформулированный в 1931 г. Фаулером и

Гуггенгеймом): "Если система A находится в состоянии теплового равновесия с системой B , а система B - в состоянии теплового равновесия с системой C , то и системы A и C находятся в состоянии теплового равновесия".

Если $\left. \begin{matrix} A \sim B \\ B \sim C \end{matrix} \right\}$, то $A \sim C$. (II.1)

Макроскопические свойства системы, используемые для характеристики ее состояния, называются параметрами состояния или функциями состояния. Они имеют определенное значение для каждого термически равновесного состояния системы. К ним относятся, например, T, P, V, μ, S . Свойства системы бывают экстенсивными, т.е. зависящими от количества вещества, например V, S , масса компонентов и др., и интенсивными, т.е. не зависящими от количества вещества: T, P, μ_i, M_i, C_i .

Система называется гетерогенной, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Система, в которой нет поверхностей раздела, называется гомогенной. Гомогенные системы однородны, но иногда обладают неоднородностью, обусловленной непрерывным (от точки к точке) изменением свойств во всем объеме, например столб воздуха, жидкий или твердый раствор переменного состава и др.

Совокупность частей гетерогенной системы, разделенных поверхностями раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках, называется фазой.

В ряде случаев термодинамические величины подразделяют на внутренние и внешние. Внутренние характеризуют систему, а внешние - свойства окружающей среды.

Свойства, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом: с изменением одного из них изменяется, по крайней мере, еще одно. Эта взаимосвязь находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров. Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии, называется уравнением состояния. Например, уравнение II.2 является уравнением состояния чистого вещества, если отсутствуют электрические и магнитные поля, можно пренебречь гравитационной и поверхностной энергиями, объем равномерно заполнен, и во всех частях системы давление и температура постоянны:

$$f(p, v, T) = 0$$

(II.2)

Для однородного раствора появляется дополнительное условие – постоянство концентрации компонентов по всему объему. В случае гетерогенной системы каждая фаза будет характеризоваться своим уравнением состояния.

В основе термодинамического метода лежат основные законы (начала) термодинамики, которые формулируются как постулаты и представляют собой компактное обобщение практического опыта человечества.

Первое начало термодинамики представляет собой ЗСПЭ применительно к макросистемам.

Второе начало термодинамики утверждает существование функции состояния S – энтропии, характеризует направление протекания термодинамических процессов и условия равновесия термодинамических систем.

Третье начало термодинамики утверждает принцип недостижимости абсолютного нуля температур ($0^\circ K$) и обращение в нуль энтропии идеального кристалла при приближении его температуры к $0^\circ K$.

Опираясь на основные законы и уравнения состояния, полученные для конкретных объектов из теоретических моделей или опыта, и используя приемы дедукции (математической логики), можно построить термодинамику частных систем.

I.2. Первое начало термодинамики

Первое начало является частным случаем общего ЗСПЭ и предполагает существование внутренней энергии системы, которая является функцией состояния. Внутренняя энергия U выражает полный запас кинетической и потенциальной энергии данного тела. Сюда входит энергия движения молекул и образующих их частиц, энергия межмолекулярного взаимодействия, энергия взаимодействия атомов в молекуле и отдельных составляющих частиц атомов. Поэтому определение абсолютных значений U затруднено из-за неопределенности начала отсчета, для которого $U = 0$. На практике рассматривают ΔU в каком-либо процессе, т.е. ее изменение.

Согласно первому началу, внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной

$$U_{\text{изол}} = \text{const}$$

(I.3)

Если же система не является изолированной и в результате каких-либо процессов осуществляется обмен энергией между системой и окружающей средой, то

$$\Delta U_{\text{сист.}} + \Delta U_{\text{окр. ср.}} = 0, \quad (\text{П.4})$$

т.е. происходит перенос энергии через контрольную поверхность, но энергия бесследно не исчезает и не возникает вновь.

Обобщение обширных экспериментальных данных показывает, что в макроскопических системах существуют два и только два способа обмена энергией между системой и окружающей средой: в форме теплоты и в форме работы. Под теплотой понимают совокупность микрофизических способов передачи энергии вследствие хаотического (теплого) движения частиц. При этом не происходит изменений внешних параметров. Под работой подразумевают любую макрофизическую, т.е. упорядоченную, форму передачи энергии. При этом происходит изменение внешних параметров.

Отсюда математическим выражением первого начала служит уравнение баланса энергии при переходе системы из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A_{\text{мех.}} + \sum A_{\text{немех.}}, \quad (\text{П.5})$$

где Q - теплота,

$A_{\text{мех.}}$ - механическая работа,

$\sum A_{\text{немех.}}$ - немеханические формы работы.

Напомним принятые в термодинамике правила знаков.

1. $Q > 0$, если система приобретает энергию в форме теплоты, т.е. $\Delta U > 0$.

2. $A_{\text{немех.}} > 0$, если $\Delta U > 0$.

3. В механике традиционно принято иное правило: $A_{\text{мех.}} > 0$, если система совершает работу над окружающей средой. Очевидно, что это связано с убылью внутренней энергии системы ($\Delta U < 0$). Чтобы не вводить новых обозначений, это правило сохранено и в термодинамике.

Для инфинитезимального процесса уравнение первого начала записывается следующим образом:

$$dU = \delta Q - \delta A_{\text{мех.}} + \sum_k \delta A_k \quad (\text{П.6})$$

Символ i (*internal*) - "внутреннее" означает, что величина относится к системе, Символ e (*external*) - "внешнее", что рассматривается перенос обобщенной координаты из окружающей среды в систему через контрольную поверхность. Символ K характеризует все другие виды работ, кроме механической.

Употребление для бесконечно малых символов d и δ отражает существенное различие в свойствах функции u и величин Q и A . u - функция состояния, а du - ее полный дифференциал. Q и A в общем случае функциями состояния не являются. Это функции процесса. Поэтому δQ и δA в общем случае не являются полными дифференциалами, а представляют собой элементарную работу и теплоту.

Уравнение первого начала в форме 11.6 позволяет составить энергетический баланс, но ничего не говорит о свойствах самой системы. Для этого необходимо выразить δA^e и δQ^e через величины, характеризующие саму систему.

Выражения для элементарных работ берутся из смежных областей макроскопической физики (механики, электростатики, физики магнитных явлений и др.).

Из механики известно, что

$$\delta A_{\text{мех.}} = F \cdot d\ell, \quad (11.7)$$

где F - сила,
 ℓ - путь, пройденный точкой приложения силы.
 Это отвечает работе изменения объема

$$\delta A_{\text{мех.}} = p \cdot dV, \quad (11.8)$$

где $p = \frac{F}{S}$ - давление,
 S - площадь, на которую действует сила F , а
 $\delta \ell = dV$ - бесконечно малое изменение объема.

Из теории электричества известно, что работа переноса заряда q под действием потенциала φ

$$\delta A_{\text{эл.}} = \varphi \cdot dq. \quad (11.9)$$

Аналогичные выражения получаются и для других видов работ:

$$\delta A_{\text{магн.}} = H \cdot dB \quad (11.10)$$

- работа намагничивания. Здесь H - напряженность магнитного поля, B - магнитная индукция.

$$\delta A_{\text{пов.}} = \sigma \cdot d\Omega \quad (\text{II.11})$$

- работа сил поверхностного натяжения. Здесь Ω - площадь поверхности, σ - поверхностное натяжение.

$$\delta A_{\text{грав.}} = mgh \quad (\text{II.12})$$

- работа гравитационных сил. Здесь $m \cdot g$ - сила тяжести, m - масса, g - ускорение массы под действием гравитационного поля, h - высота.

Отсюда уравнение II.6 можно переписать в виде

$$dU^i = \delta Q^e - (P \cdot dV)^e + (\varphi \cdot dq)^e + (H \cdot dB)^e + \dots$$

Индекс e показывает, что берутся значения параметров окружающей среды P^e , φ^e , H^e и др. на контрольной поверхности.

Так как задачей термодинамики является описание состояния системы, необходимо перейти от параметров среды (e) к параметрам системы (i).

Для экстенсивных параметров (V , q , B , Ω , h ...) действуют законы сохранения:

$$dV^e = dV^i, \dots, dx^e = dx^i \quad (\text{II.13})$$

Для интенсивных параметров (P , φ , H , σ , mg , ...) в общем случае

$$P^i \neq P^e, \quad \varphi^i \neq \varphi^e, \dots, P^i \neq P^e. \quad (\text{II.14})$$

Наличие $\Delta P \neq 0$ - перепада интенсивного параметра является причиной процесса, а знак ΔP определяет направление процесса.

Только в состоянии равновесия с окружающей средой $P^i = P^e$. Поэтому в равновесной термодинамике вместо произвольных процессов прежде всего рассматривают квазистатические процессы - непрерывную смену последовательных состояний равновесия. В этом случае

$$P^i = P^e + \delta P, \quad (\text{II.15})$$

где δP - величина бесконечно малая.

Квазистатические процессы являются процессами обратимыми:

их направление удается изменить под влиянием бесконечно малой (положительной или отрицательной) величины δP .

Поэтому для квазистатических процессов уравнение первого начала можно записать в виде

$$du^i = \delta Q^i - p^i dv + \varphi^i dq + n^i db + \dots = \delta Q^i + \sum_k P_k^i dx_k, \quad (II.16)$$

где все параметры состояния относятся к изучаемой системе. В ряде случаев индексы i и Q опускаются. Однако не следует забывать, что уравнение II.16 помимо главной идеи о соблюдении ЗСПЭ содержит в скрытой форме еще три идеи:

1. Выделение системы из окружающей среды с помощью контрольной поверхности, позволяющей составить уравнение баланса энергии.
2. Использование законов феноменологической физики для выражения работы через соответствующие параметры состояния.
3. Допущение о квазистатическом развитии процесса через непрерывную смену последовательных состояний равновесия.

II.3. Энтропия — тепловая координата состояния. Второе начало термодинамики

Несмотря на важность и общность первого начала термодинамики в форме II.16, оно недостаточно для описания термодинамических процессов и систем. Эта недостаточность состоит в следующем.

1. Элементарная теплота δQ^e не выражена через величины, связанные с состоянием системы (через параметры системы). Поэтому с помощью II.16 лишь для адиабатических систем ($\delta Q^e = 0$) можно установить связь между параметрами состояния системы.

2. Первое начало, позволяя составлять энергетические балансы процессов, не дает никаких указаний на направление протекания этих процессов.

Обобщение, которое снимет указанные ограничения, сыграет роль второго начала термодинамики.

Анализ различных разделов феноменологической физики показывает, что работа любого вида описывается обобщенным уравнением:

$$\delta A_k = P_k dx_k. \quad (II.17)$$

Это позволяет рассматривать различные обратимые процессы с единой точки зрения.

1. Работа K -го рода всегда связана с изменением параметра x_k , т.е. $dx_k \neq 0$. Все параметры x_k экстенсивны (факторы емкости). По аналогии с механикой их называют обобщенными координатами.

2. Параметры P_k — это факторы интенсивности, которые не зависят от размеров системы. Необходимым и достаточным условием реализации равновесия является равенство

$$P_k' = P_k'' \quad \text{или} \quad P_k^i = P_k^e. \quad (\text{II.18})$$

По аналогии с механикой P_k называют обобщенными силами. Или, по аналогии с электростатикой, параметры P_k рассматривают как потенциалы (напряженности) определенного вида.

Согласно второму началу термодинамики (Р.Клаузиус, 1865), для обратимых процессов теплота выражается через параметры состояния системы точно так же, как и остальные формы изменения энергии, т.е. в виде произведения $P_k dx_k$. Для δQ^e это произведение представляется так называемым равенством Клаузиуса:

$$\delta Q^e = T ds, \quad (\text{II.19})$$

которое и является одной из математических форм записи второго начала термодинамики. Здесь S — тепловая координата состояния, называемая энтропией, а T — абсолютная температура, играющая роль потенциала, ответственного за процесс теплопередачи.

Введение функции состояния S позволяет записать объединенное (фундаментальное) уравнение термодинамики, объединяющее первое и второе начала:

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv + \sum_k P_k \cdot dx_k. \quad (\text{II.20})$$

Заметим, что все параметры, входящие в данное уравнение, связывают между собой свойства самой системы. Следовательно, решена первая часть проблемы, связанная с введением второго начала.

Обсудим вторую часть проблемы — возможность предсказания направления протекания самопроизвольных процессов. Распространение второго начала в форме II.19 с квазистатических процессов на необратимые (естественные) процессы, согласно формулировке Клаузиуса, передается выражением

$$T \cdot ds \geq \delta Q^e. \quad (\text{II.21})$$

Здесь знак $=$ относится к обратимым (квазистатическим), а знак $>$ – к необратимым процессам. Причина превращения равенства в неравенство для необратимых процессов связана с тем, что в необратимых процессах для сохранения знака равенства в II.21 вместо δQ^e следовало бы подставлять $\delta Q = \delta Q^e + \delta Q^i$, где δQ^i – так называемая некомпенсируемая теплота.

Действительно, условием необратимости для K -й степени свободы является неравенство соответствующих обобщенных сил:

$$\Delta P_K \neq 0, \text{ т.е. } P_K' \neq P_K'' \text{ или } P_K' \neq P_K^e.$$

При этом одновременно становится возможным перенос координаты x_K между частями системы (') и (") или системой (l) и окружающей средой (e).

В качестве простейшей иллюстрации рассмотрим обратимое и необратимое изотермическое расширение – сжатие газа при одинаковом изменении объема. В этом случае роль обобщенной силы P выполняет давление P , а роль обобщенной координаты x_K – объем V . Пусть роль системы выполняет цилиндр с поршнем, заполненный идеальным газом и помещенный в терм. стат (рис.1).

Работа расширения – сжатия газа A может быть вычислена путем интегрирования:

$$A = \int_1^2 P dV. \quad (\text{II.22})$$

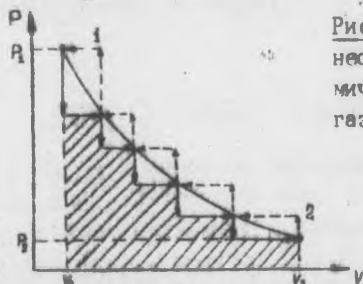
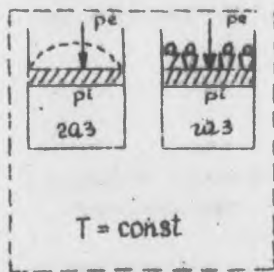


Рис.1. Обратимое и необратимое изотермическое расширение газа.

Если процесс обратим ($P^i \neq P^e$), то изменение внутренней энергии для элементарного процесса

$$du^i = \delta Q^e - P^i dV.$$

Для необратимого процесса ($P^i \neq P^e$) между теми же состояниями изменение внутренней энергии остается точно таким же, поскольку

ку u - функция состояния. Однако работа необратимого процесса будет меньше (рис.1):

Расширение $P^i > P^e$, $dV > 0$, $\delta A_{обр.} = P^i dV$, $\delta A_{необр.} = P^e dV$.

$$\delta A_{обр.} - \delta A_{необр.} = (P^i - P^e) dV > 0$$

Сжатие $P^i < P^e$, $dV < 0$, $\delta A_{обр.} = P^i dV$, $\delta A_{необр.} = P^e dV$.

$$\delta A_{обр.} - \delta A_{необр.} = (P^i - P^e) \cdot dV > 0.$$

Таким образом, при необратимом процессе как бы исчезает, т.е. не проявляется в виде работы, всегда положительная величина

$$(P^i - P^e) dV > 0,$$

или, в общем случае,

$$(P^i - P^e) dx_k > 0.$$

Однако из ЭСПО следует, что если передача энергии совершается не в форме работы, то она совершается в форме теплоты. Другими словами, "потерянная" энергия переходит в теплоту, т.е. как бы появляется дополнительный (внутренний) источник теплоты, связанный с явлениями необратимости:

$$\delta Q^i = \Delta \mathcal{P}_k \cdot dx_k > 0, \quad (п.23)$$

где δQ^i - упомянутая "некомпенсированная" теплота.

В общем случае уравнение второго начала может быть записано в форме уравнения баланса энтропии:

$$T \cdot dS = \delta Q^e + \delta Q^i \quad \text{или}$$

$$dS = \frac{1}{T}(\delta Q^e + \delta Q^i) = ds^e + ds^i. \quad (п.24)$$

Энтропия системы - функция состояния. Поэтому изменение энтропии от состояния 1 до состояния 2 не зависит от пути процесса или от его обратимости или необратимости. Появление неравенства Клаузиуса вместо равенства всегда связано с тем, что в неравенстве учтено положительное слагаемое

$$\delta Q^i = \Delta \mathcal{P}_k \cdot dx_k > 0.$$

Из уравнения (П.24) следует, что энтропия системы может изменяться вследствие двух и только двух причин:

1) в результате переноса энтропии через границы системы ($\pm dS^e$);

2) в результате возникновения энтропии в самой системе вследствие явлений необратимости (всегда $\delta Q^i > 0$ и $dS^i > 0$).

Именно это обстоятельство, обращающее равенство Клаузиуса в неравенство (применительно к необратимым, естественным процессам), позволяет разработать систему термодинамических критериев для определения направленности самопроизвольных процессов и равновесных состояний.

В частности, для изолированных систем $\delta Q^e = 0$

и

$$dS = dS^i \geq 0, \quad (\text{П.25})$$

где знак равенства относится к обратимым, а неравенства — к самопроизвольным процессам.

Следовательно, если самопроизвольный процесс увеличивает энтропию изолированной системы, то прекращение всех процессов, т.е. установление устойчивого равновесного состояния произойдет, когда энтропия системы достигнет максимального значения (рис.2)



Изменения системы

Рис.2. Изменение энтропии в изолированной системе.

AB — самопроизвольный процесс,

BC — мыслимый несамопроизвольный процесс,

B — точка равновесного состояния системы.

Математически условие максимума энтропии выражается соотношением

$$dS = 0 \quad \text{и} \quad d^2S < 0, \quad (\text{П.26})$$

где символ d^2S — дифференциал второго порядка. Его отрицательное значение показывает, что из точки максимума мыслимо (но невозможно с точки зрения классической термодинамики) только уменьшение энтропии. Соотношения (П.25) и (П.26) лежат в основе оценки самопроиз-

вольности или несамостоятельности любых процессов, а также в основе учения о равновесии.

П. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

П.1. История вопроса. Основные уравнения

Классическая феноменологическая термодинамика, по существу являющаяся термостатикой, рассматривает состояния равновесия термодинамических систем. Время в термостатике отсутствует. Термостатика не может дать каких-либо непосредственных указаний о скоростях протекания процессов в физико-химической системе, которые обусловлены в конечном итоге ее отклонением от состояния равновесия и направлений, следовательно, в сторону приближения к этому состоянию.

Однако основы термодинамики неравновесных процессов заложены уже во втором начале термодинамики в формулировке Р.Клаузиуса, который получил соотношения П.25 и П.26 и ввел понятие о некомпенсированной теплоте δQ^i (1850), положенное в основу термодинамики неравновесных процессов. Этот термин поясняет физический смысл $\delta Q^i = \Delta P_k \cdot dx_k > 0$ как теплоты, возникшей из-за некомпенсированности сил при необратимом процессе. При обратимом процессе, когда $P_k^i = P_k^e + \delta P_k$, δP_k — слагаемый, $\delta P_k \cdot dx_k$ в уравнении баланса энергии можно пренебречь как величиной второго порядка малости.

Впервые термодинамический метод к описанию неравновесных состояний применил В.Томсон (Кельвин), исследуя термоэлектрические явления (1854).

Уже в текущем столетии де Донде (1922) развил второе начало термодинамики в форме неравенства Клаузиуса, сформулировав количественное определение понятия "возникновения энтропии". Он же установил связь между некомпенсированной теплотой и химическим средством.

Л.Онзагер (1931) сформулировал известные "соотношения взаимности", являющиеся основой изучения связей различных неравновесных процессов в так называемой линейной области.

Современная термодинамика неравновесных процессов была создана в последние десятилетия и связана с именами И.Пригожина, П.Гланда, Х.Казимира, С.де Гроота, П.Мазура, Р.Хаазе, И.Дьярмати,

Ю.Климонтовича и других ученых.

Распространению идей термодинамики неравновесных процессов среди химиков во многом способствовал профессор МГУ Е.Н.Еремин.

Неравновесные процессы, в отличие от равновесных, протекают с конечными скоростями. В рассмотрение вводится время, которое в равновесной термодинамике во внимание не принималось.

Если энтропия dS^i возникает за время dt , то

$$\sigma = \frac{dS^i}{dt} \geq 0 \quad (III.1)$$

где σ - скорость возникновения энтропии. Ее вычисление и является одной из важных задач термодинамики необратимых процессов.

Некомпенсированная теплота может быть связана с хорошо известными термодинамическими функциями. Воспользуемся объединенным выражением первого и второго начал:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q^e &= dU + PdV \\ \delta Q^e + \delta Q^i &= TdS \end{aligned} \right\} dU = TdS - PdV - \delta Q^i. \quad (III.2)$$

При $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$ $du_v = -\delta Q^i \leq 0$. (III.3)

Дифференцируя определенное уравнение для энтальпии $H = U + PV$,

получим $dH = dU + PdV + VdP$. Подставив сюда du
из (III.2), имеем $dH = TdS + VdP - \delta Q^i$ или при
 $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$ $dH_{S,P} = -\delta Q^i \leq 0$. (III.4)

Аналогично, исходя из соотношений $F = U - TS$ и

$G = U - TS + PV$, можно получить

$$dF_{T,V} = -\delta Q^i \leq 0, \quad (III.5)$$

$$dG_{T,P} = -\delta Q^i \leq 0. \quad (III.6)$$

Таким образом, некомпенсированная теплота равна убыли соответствующей характеристической функции (U , H , F , G) при инвариантности ее естественных переменных (S , V ; S , P ; T , V ; T , P). В то же время эта убыль в соответствии с общими критериями самопроизвольности, используемыми в термодинамике, является критерием неравновесности процесса. В

частности, соотношения (III.5) и (III.6) позволяют установить связь между некомпенсированной теплотой и средством химической реакции.

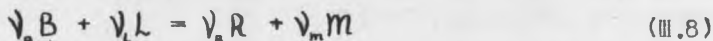
Рассмотрим при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ некоторую химическую реакцию

$$\sum_i \nu_i B_i = 0, \quad (\text{III.7})$$

где B_i - химические символы реагирующих веществ,

ν_i - стехиометрические коэффициенты.

Пусть для определенности уравнение реакции (III.7) имеет вид:



Если реакция развивается слева направо так, что число молей вещества сорта i изменилось на величину dn_i , то массы остальных реагентов перестают быть независимыми переменными. Их изменения оказываются пропорциональными друг другу, ибо уравнение (III.8) играет роль уравнения баланса масс:

$$\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_L}{\nu_L} = \frac{dn_R}{\nu_R} = \frac{dn_m}{\nu_m} = d\mathcal{F} \quad (\text{III.9})$$

или

$$dn_i = \nu_i \cdot d\mathcal{F},$$

где \mathcal{F} - химическая переменная. Она изменяется от 0 (чистые исходные вещества) до 1 (продукты реакции) и служит количественной мерой полноты протекания реакции. Если $\Delta\mathcal{F} = 1$, то реакция совершила один пробег.

В 1922 г. де Донде ввел следующее определение химического средства A через некомпенсированную теплоту Клаузиуса:

$$\delta Q^i = A \cdot d\mathcal{F} \geq 0 \quad (\text{III.10})$$

Как и ранее знак $=$ соответствует равновесию, а знак $>$ самопроизвольному, т.е. неравновесному ходу реакции. Соотношение (III.10) известно как неравенство де Донде.

Ранее Вант-Гофф и Гельмгольц рекомендовали в качестве меры химического средства при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ максимальную полезную немеханическую работу, соответствующую одному пробегу реакции ($\Delta\mathcal{F} = 1$). Эта работа $A'_{\text{max}} = \Delta G_{T,P}$, т.е.

абсолютному значению убавили энергии Гиббса при условии постоянства химических потенциалов участников реакции.

Сопоставим химическое сродство по де Донде с его классическим определением. Для этого воспользуемся соотношением (III.6)

$$dG_{T,P} = -\delta Q^i < 0$$

и определятельным уравнением для химического потенциала i -го компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}.$$

Отсюда $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$
химического равновесия,

или, с учетом общего условия

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i d\xi \nu_i$$

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\sum \nu_i \mu_i. \quad (\text{III.11})$$

Следовательно, сродство по де Донде A отличается от классического A_{max} примерно так же, как истинная скорость (производная) от средней скорости (отношение конечных разностей). Действительно, изменение энергии Гиббса при осуществлении химической реакции

$$\Delta G = G_{\text{продуктов}} - G_{\text{исх. в-в.}}$$

или, с учетом соотношения $G = \sum n_i \mu_i$, справедливого для гомогенных многокомпонентных систем,

$$\Delta G = \left(\sum n_i \mu_i \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum n_i \mu_i \right)_{\text{исх. в-в.}}$$

Так как в общем случае $\mu_{i \text{ продуктов}} \neq \mu_{i \text{ исх. в-в.}}$,

то $\Delta G \neq \sum \mu_{i(\text{const})} (n_{i \text{ продуктов}} - n_{i \text{ исх. в-в.}})$.

Если проинтегрировать (III.9) от начального до конечного состояния, то $(n_{i \text{ продуктов}} - n_{i \text{ исх. в-в.}}) = \nu_i \Delta \xi$.
Положим $\Delta \xi = 1$. Тогда в общем случае конечная разность

$$\Delta G \neq \sum \nu_i \mu_i = -A \quad \text{или} \quad \Delta G \neq -A.$$

В частном случае, если с течением химической реакции практически не изменяются начальный состав, температура и давление реакционной системы, сродство по де Донде и сродство по Вант-Гоффу будут совпадать. Такой случай можно представить, если рассмотреть очень большую (в пределе бесконечную) систему, в которой реакция совершает один пробег.

Таким образом, определение химического сродства по де Донде является более общим и строгим.

П.2. Химическая переменная и начала термодинамики

Будем рассматривать однородную систему, в которой протекает химическая реакция. При этом внутренняя энергия системы пусть изменяется только по двум причинам: вследствие теплообмена и вследствие совершения механической работы. Тогда уравнение первого начала записывается как

$$\delta Q^e = du + PdV.$$

Полагаем внутреннюю энергию и объем функциями трех переменных:

$$u = f(T, P, f); \quad V = \varphi(T, P, f). \quad (\text{III.12})$$

Отсюда

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{P, f} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{T, f} dP + \left(\frac{\partial u}{\partial f} \right)_{T, P} df,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, f} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, f} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial f} \right)_{T, P} df.$$

Подставляя полные дифференциалы в уравнение первого начала и группируя члены, содержащие одинаковые множители, получим:

$$\begin{aligned} \delta Q^e = & \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{P, f} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, f} \right] dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{T, f} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, f} \right] dP + \\ & + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial f} \right)_{T, P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial f} \right)_{T, P} \right] df. \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Коэффициенты при дифференциалах, стоящие в (III.13) в квадратных скобках, можно обозначить:

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{P, f} + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, f} \right] = C_{P, f}$$

- теплоемкость при постоянном давлении и составе,

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{T, f} + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, f} \right] = h_{T, f}$$

- теплота изотермического изменения давления (сжатия) при постоянном составе,

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial f} \right)_{T, P} + P \left(\frac{\partial v}{\partial f} \right)_{T, P} \right] = h_{T, P}$$

- теплота реакции при постоянных температуре и давлении.

Величины $C_{P, f}$, $h_{T, f}$, $h_{T, P}$ называются калорическими коэффициентами. Уравнение первого начала, выраженное через них, запишется следующим образом:

$$\delta Q^e = C_{P, f} dT + h_{T, f} dP + h_{T, P} df. \quad (\text{III.14})$$

Калорический коэффициент $h_{T, P}$ включает изменение внутренней энергии вследствие химической реакции и работу расширения системы $P \left(\frac{\partial v}{\partial f} \right)_{T, P}$, связанную с реакцией. Заметим, что введенное определение теплоты реакции $h_{T, P}$ отличается от традиционно определяемого теплового эффекта $Q_{T, P} = \Delta H_{T, P}$. $h_{T, P} = \left(\frac{\partial H}{\partial f} \right)_{T, P}$ и представляет собой производную, тогда как $Q_{T, P} = \Delta H_{T, P} = H_{\text{продуктов}} - H_{\text{исх. в. в.}}$ является конечной разностью.

Переходя к анализу второго начала, как и в предыдущем случае полагаем, что энтропия является функцией трех переменных:

$$S = \psi(T, P, f)$$

$$\text{Тогда} \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, f} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, f} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_{T, P} df. \quad (\text{III.15})$$

Воспользовавшись уравнением второго начала (II.24)

$$\delta Q^i = T dS - \delta Q^e$$

и подставив в него δQ^e из (III.14), а dS из (III.15), получим:

$$\delta Q^i = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, f} - C_{P, f} \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, f} - h_{T, f} \right] dP + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_{T, P} - h_{T, P} \right] df. \quad (\text{III.16})$$

В действительности уравнение (III.16) упрощается, так как коэффициенты при dT и dP равны нулю.

В самом деле,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad , \quad \text{в} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,T} = \frac{1}{T} \cdot C_{P,T} \quad .$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,P} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_{T,P} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,P} \right] = \frac{1}{T} h_{T,P} \quad .$$

Следовательно, в системе, где происходит химическая реакция, не — компенсированная теплота

$$\delta Q^i = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T,P} - h_{T,P} \right] dT \quad . \quad (\text{III.17})$$

Или, принимая во внимание определение химического сродства по де Донде (III.10), получим

$$A = -h_{T,P} + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T,P} \quad . \quad (\text{III.18})$$

Очевидно, что уравнение (III.18) для химического сродства по существу является аналогом уравнения Гиббса-Гельмгольца.

П.3. Скорость возникновения энтропии и химическое сродство

Примем во внимание, что необратимые процессы развиваются во времени и воспользуемся определением де Донде (1937) для скорости реакции во всей системе:

$$W = \frac{d\Gamma}{dt} \quad . \quad (\text{III.19})$$

Это определение отличается от традиционного определения скорости реакции, когда последняя характеризуется изменением содержания данного компонента системы за единицу времени в единице объема.

На основании (III.17 — III.19)

$$\frac{\delta Q^i}{dt} = A \frac{df}{dt} = A W \geq 0. \quad (\text{III.20})$$

Из уравнения (III.20) возможны следующие соотношения между средством и скоростью:

1. При $A > 0$, $W \geq 0$.
2. При $A < 0$, $W \leq 0$.
3. При $A = 0$, $W = 0$.

Очевидно, что последний случай соответствует равновесному состоянию и не может включать соотношения $A = 0$, $W \neq 0$, т.е. конечную скорость при равновесии.

$$\text{Если учесть, что } ds^i = \frac{\delta Q^i}{T} \text{ , а } \sigma = \frac{ds^i}{dt} \text{ ,}$$

то уравнение (III.20) может быть преобразовано:

$$T \frac{ds^i}{dt} = T \sigma_{\text{хим.}} = A W \geq 0. \quad (\text{III.21})$$

Здесь σ - скорость возникновения энтропии в системе. Индекс "хим." указывает на причину возникновения энтропии. В рассмотренном случае единственным черавновесным процессом является химическая реакция.

Обобщим неравенство де Донде на случай, когда в системе осуществляется несколько (γ) реакций:

$$T \sigma_{\text{хим.}} = \sum_{\gamma} A_{\gamma} W_{\gamma} \geq 0. \quad (\text{III.22})$$

Важно отметить, что термодинамика не требует положительного значения каждого слагаемого суммы. Необходимо только, чтобы

$$\sum_{\gamma} A_{\gamma} W_{\gamma} \geq 0.$$

Другими словами, если $A_1 W_1 > 0$, а $A_2 W_2 < 0$,
но $A_1 W_1 + A_2 W_2 > 0$,

то становится возможной и реакция два, т.е. возможно развитие реакции с отрицательным средством, если она скомпенсирована одновременным протеканием других реакций в этой системе, имеющих $A_{\gamma} > 0$. Вторая реакция в рассматриваемом примере будет называться сопряженной, а первая - сопрягающей. Термодинамическое сопряжение играет

важную роль в биологических системах.

Условия сопряжения позволяют оценить верхний предел скорости сопряженной реакции:

$$A_1 W_1 > -A_2 W_2.$$

Но $A_2 W_2 < 0$, поэтому $W_2 \leq \frac{A_1 W_1}{A_2}$, т.е.

устанавливается взаимосвязь между термодинамическими характеристиками (сродством) и кинетическими характеристиками (скоростью) процесса.

П.4. Скорость возникновения энтропии при теплопередаче

Рассмотрим неравновесную теплопередачу между двумя однородными закрытыми системами с различными температурами T_I и T_{II} .

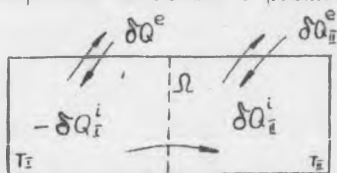


Рис.3. Теплообмен через перегородку Ω .

Пусть системы разделены теплопроводящей перегородкой площадью Ω .

Теплота в каждую из систем может поступать как извне, так и путем теплообмена через перегородку.

Пусть за время dt количества теплоты, получаемые системами I и II, равны δQ_I и δQ_{II} . При этом количество теплоты, проходящее через перегородку,

$$\delta Q_{II}^i = -\delta Q_I^i$$

Тогда общее изменение энтропии обеих систем

$$\begin{aligned} dS &= dS_I + dS_{II} = \frac{\delta Q_I}{T_I} + \frac{\delta Q_{II}}{T_{II}} = \\ &= \left(\frac{\delta Q^e}{T_I} + \frac{\delta Q^e}{T_{II}} \right) + \delta Q_{II}^i \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) = dS^e + dS^i. \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

Сосредоточим внимание на явлении теплопередачи, происходящей внутри сложной системы (I + II), т.е. рассмотрим только второе слагаемое в уравнении (III.23):

$$dS^i = \delta Q_{II}^i \left[\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right] \geq 0$$

Это означает, что $\delta Q_i^i > 0$ и тепловой поток направлен от I к II ($1 \rightarrow II$), если $T_I > T_{II}$. Возникновение энтропии прекращается, если $T_I = T_{II}$, т.е. в состоянии теплового равновесия.

Мы рассмотрели предельный случай, когда система имела явно выраженную поверхность раздела, на которой температура менялась скачком. Значительно чаще система может быть непрерывной, т.е. характеризуется наличием поля температур. В этом случае разность $\left[\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right]$ следует заменить векторным количеством — изменением $\frac{d}{dl}\left(\frac{1}{T}\right)$ на единицу длины по нормали к изотермическим поверхностям:



т.е. $\left[\text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$.

Следовательно, для непрерывной системы:

$$\frac{dS^i}{dl} = \delta Q^i \text{ grad } \frac{1}{T} . \quad (\text{III.24})$$

Рис. 4. Поле температур в непрерывной системе.

Разделим это выражение почленно на dt и на Ω — площадь поперечного сечения перпендикулярного градиенту температур. В результате получим

$$\sigma_{\text{термо}} = \frac{dS^i}{dl \cdot \Omega \cdot dt} = \frac{\delta Q^i}{\Omega \cdot dt} \cdot \text{grad } \frac{1}{T} = W \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 . \quad (\text{III.25})$$

Появление множителя dl в левой части соотношений (III.24) и (III.25) обусловлено соблюдением размерностей. Произведение $dl \cdot \Omega = dV$ — элементарный объем. Следовательно, $\sigma_{\text{термо}}$ характеризует скорость возникновения энтропии в единице объема вследствие теплового потока W , т.е. количества теплоты, проходящего в единицу времени через единицу поверхности изотермического поперечного сечения.

Наконец, чтобы получить возможность сопоставлять выражения для различных потоков, в частности уравнения (III.25) и (III.21), найдем произведение $T \cdot \sigma_{\text{термо}}$. Для этой цели используем тождество

$$\text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\text{grad} T}{T^2},$$

которое поставим в (III.25):

$$T \cdot \dot{S}_{\text{термо}} = -\left(\frac{\text{grad} T}{T}\right) W. \quad (\text{III.26})$$

Уравнения (III.21-22) и (III.26) представляют собой частные формы основного соотношения термодинамики необратимых процессов: скорость возникновения энтропии, умноженная на абсолютную температуру ($T \dot{S} \equiv \dot{\Psi}$, так называемая диссипативная функция), всегда может быть представлена произведением некоторой обобщенной силы X_i на вызываемый ею обобщенный поток \mathcal{Y}_i .

В случае химической реакции роль обобщенной силы выполняет химическое сродство A , а роль потока — скорость реакции $W = \frac{d\xi}{dt}$.

Роль тепловой силы (тепловой или термического сродства) играет величина $-\left(\frac{\text{grad} T}{T}\right)$. Эта тепловая сила вызывает тепловой поток $W = \frac{\delta Q}{\delta t}$, приводящий в свою очередь к возникновению энтропии.

II.5. Открытые системы

Усложним задачу и рассмотрим открытые системы, т.е. системы, способные обмениваться с окружающей средой как энергией, так и веществом.

Как известно, для закрытых систем, подверженных действию только сил внешнего давления, первое начало может быть записано в форме

$$du = \delta Q - p dV$$

Для открытой системы его следует записать формой

$$du = d\Phi - p dV, \quad (\text{III.27})$$

где $d\Phi$ — полный поток энергии (точнее энтальпии), получаемый системой за время dt . Этот поток связан как с теплопередачей, так и с переносом вещества. Заметим также, что для открытой системы произведение $p dV$ не обязательно является реальной работой, так как объем может изменяться за счет присоединения вещества извне.

Примем во внимание, что

$$H = u + pV,$$

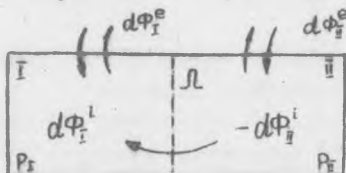
$$dH = du + p dV + V dp$$

Тогда полное изменение энтальпии

$$dH = d\Phi + VdP. \quad (\text{III.28})$$

Вновь рассмотрим сложную систему (I+II), разделенную реальной или воображаемой поверхностью Ω . Пусть для простоты

$$P_I = P_{II} = P = \text{const}.$$



Очевидно, что суммарный поток энергии $d\Phi_I$, получаемый системой I за время dt , равен

$$d\Phi_I = d\Phi_I^i + d\Phi_I^e,$$

Рис.5. Энергообмен в открытых системах.

где $d\Phi_I^i$ — поток через граничную поверхность Ω , а $d\Phi_I^e$ —

поток, поступающий из окружающей среды. Запишем уравнение первого начала в форме (III.27) для каждой из систем I и II:

$$d\Phi_I^i + d\Phi_I^e = du_I + PdV_I,$$

$$d\Phi_{II}^i + d\Phi_{II}^e = du_{II} + PdV_{II},$$

а также для сложной системы (I и II) в целом:

$$d\Phi_I^e + d\Phi_{II}^e = d(u_I + u_{II}) + P(dV_I + dV_{II}).$$

Отсюда следует, что потоки энергии внутри сложной системы компенсируют друг друга (равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку):

$$d\Phi_I^i = -d\Phi_{II}^i. \quad (\text{III.29})$$

Будем далее полагать, что для открытых систем

$$H = f(T, P, n_1, n_2, \dots).$$

Тогда полный дифференциал

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i.$$

Подставим dH в выражение (III.28):

$$d\Phi = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} - V \right] dP + \sum_i h_i dn_i, \quad (\text{III.30})$$

где $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j \neq i} = h_i$ — парциальная молярная энтальпия вещества i -го сорта.

Кроме того, величина dn_i может быть разделена на две части:

$$dn_i = dn_i^e + dn_i^i,$$

где dn_i^i — изменение числа молей вещества сорта i вследствие химической реакции внутри системы, а dn_i^e — количество вещества сорта i , поступающего в систему извне.

В результате появилась возможность разделить полный поток энергии (энтальпии):

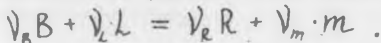
$$d\Phi = d\Phi_{\text{термо}} + d\Phi_{\text{к.-д.}},$$

где $d\Phi_{\text{термо}}$ — чисто тепловой поток, а $d\Phi_{\text{к.-д.}}$ — поток, связанный с поступлением вещества извне, т.е. конвекционно-диффузионный

$$d\Phi_{\text{термо}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} - v\right] dP + \sum_i h_i dn_i^i, \quad (\text{III.31})$$

$$d\Phi_{\text{к.-д.}} = \sum_i h_i dn_i^e. \quad (\text{III.32})$$

Для определенности рассмотрим простейший случай: в системе протекает единственная химическая реакция типа (III.8)



Тогда, согласно (III.9), $dn_i^i = \nu_i d\xi$

$$\text{Отсюда } \sum_i h_i dn_i^i = \sum_i h_i \nu_i d\xi.$$

В то же время, согласно (III.14),

$$\sum_i h_i \nu_i = h_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{или}$$

$$\sum_i h_i \nu_i d\xi = h_{T,P} d\xi \quad - \text{теплота химической реакции.}$$

Окончательно

$$d\Phi_{\text{теплоты}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT$$

теплота, необходимая на нагревание при постоянном давлении и составе

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} - V \right]$$

теплота изотермического изменения давления при постоянном составе

$$h_{T, p} d\xi$$

теплота химической реакции при T и $p = \text{const.}$ (III.33)

Рассмотрим приложение второго начала к открытым системам. Согласно второму началу, внутри любой системы (безразлично, открытой или закрытой) энтропия может только создаваться, но не уничтожаться -

$$ds^i \geq 0$$

Следовательно, для открытой системы также можно говорить о балансе энтропии

$$ds = ds^i + ds^e$$

В закрытых системах $ds^e = \frac{\delta q^e}{T}$. Для открытых систем дополнительно надлежит учесть энтропию, вносимую в систему поступающим извне веществом. Если система неоднородна по температуре, системе следует разбить на бесконечно малые объемы с постоянной температурой и находить полную энтропию путем интегрирования:

$$S = \int s_v \delta v. \quad (\text{III.34})$$

Здесь s_v - локальная энтропия, рассчитанная на единицу объема для каждого элемента объема. Точнее, s_v - энтропия единицы объема однородной системы с температурой и концентрациями, присущими элементу объема неоднородной системы.

В дальнейшем будем отдавать предпочтение символу $\sigma_v = \frac{1}{v} \frac{ds^i}{dt}$ - скорости возникновения энтропии в единице объема.

Тогда, если единственным необратимым процессом является химическая реакция, уравнение (III.21) можно переписать

$$\sigma_{v(\text{хим})} \cdot T = A_r W_r \geq 0, \quad (\text{III.35})$$

где $W_r = \frac{1}{v} \cdot \frac{d\xi}{dt}$ - скорость реакции, отнесенная к единице объема системы.

Если же в системе могут протекать несколько (r) реакций, то по аналогии с (III.22) уравнение (III.35) можно обобщить

$$\sigma_{r(\text{хим})} T = \sum_r A_r W_{fr} \geq 0 \quad (\text{III.36})$$

В связи с тем что характер необратимости процессов полностью определяется диссипативной функцией $\Psi = T\sigma$ или скоростью возникновения энтропии внутри системы, важнейшее значение имеет составление баланса энтропии. В основе такого баланса лежит фундаментальное уравнение Гиббса для открытых систем

$$du = Tds - PdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{III.37})$$

Здесь химический потенциал $\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{s, V, n_j \neq i}$, а дифференциалы выражают соответствующее изменение функции за время dt .

Следовательно, одним из допущений (постулатов) термодинамики необратимых процессов является утверждение, что состояние локально равновесных частей в целом неравновесной системы описывается основным уравнением термодинамики квазистатических процессов.

Решим уравнение (III.37) относительно dS :

$$dS = \frac{du + PdV}{T} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i.$$

Для открытой системы $dn_i = dn_i^e + dn_i^e$. Кроме того, согласно (III.27), $d\Phi = du + PdV$, а $dn_i^e = V_i d\mathcal{F}$. Следовательно,

$$dS = \frac{d\Phi}{T} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i^e - \sum_i \frac{\mu_i V_i}{T} d\mathcal{F}.$$

Но $-\sum_i \mu_i V_i = A$. Тогда

$$dS = \underbrace{\frac{d\Phi}{T} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i^e}_{dS^e} + \underbrace{\frac{A}{T} d\mathcal{F}}_{dS^i} \quad (\text{III.38})$$

Примем во внимание, что поток энергии (энтальпии) $d\Phi$ включает часть, вносимую с веществом (III.31) и (III.32). Выделим чисто тепловой поток

$$d\Phi_{\text{термо}} = d\Phi - d\Phi_{\text{к-в}} = d\Phi - \sum_i h_i \cdot dn_i^e \quad (\text{III.39})$$

Подставим $d\Phi$ из (III.39) в (III.38)

$$dS = \frac{d\Phi_{\text{термо}}}{T} + \sum_i \frac{h_i - \mu_i}{T} dn_i^e + \frac{A}{T} d\tau.$$

Но

$$S = \frac{H - G}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{S}_i = \frac{h_i - \mu_i}{T}.$$

Следовательно,

$$dS = \frac{d\Phi_{\text{термо}}}{T} + \sum_i \bar{S}_i dn_i^e + \frac{A}{T} d\tau. \quad (\text{III.40})$$

Здесь \bar{S}_i — парциальная молярная энтропия компонента сорта i в системе. Очевидно, что величина $\sum_i \bar{S}_i \cdot dn_i^e$ характеризует в явном виде энтропию, поступающую в систему с веществом.

В заключение данного параграфа рассмотрим баланс энтропии в разделенной (гетерогенной) системе (1+II), где $P_I \neq P_{II}$, $T_I \neq T_{II}$, $\mu_{iI} \neq \mu_{iII}$. Для простоты будем рассматривать систему (1+II) в целом закрытую, но состоящую из двух открытых относительно друг друга частей I и II.

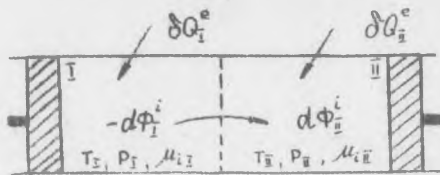


Рис.6. Энергообмен в открытых системах.

Для обмена энергией внутри системы

$$d\Phi_{II}^i = -d\Phi_I^i.$$

Заметим, что вещество, поступающее из одной фазы в другую, должно считаться внешним по отношению к этой фазе, т.е.

$$dn_i^e = -dn_i^i$$

В результате баланс энтропии для общей системы (1+II) запишется в виде соотношения:

$$dS = \underbrace{\frac{\delta Q_i^i}{T_i} + \frac{\delta Q_i^e}{T_{II}}}_{dS^e} + \underbrace{d\Phi^i \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{II}} \right)}_{-----} + \underbrace{\sum_i \left(\frac{\mu_i^i}{T_i} - \frac{\mu_i^e}{T_{II}} \right) dn_i^e + \frac{A_i dY_i}{T_i} + \frac{A_{II} dY_{II}}{T_{II}}}_{dS^i} \quad (III.41)$$

Следовательно, и в этом случае отчетливо проявляются внутренняя и внешняя составляющие полного изменения энтропии.

Если бы речь шла о непрерывных системах, в которых T и μ_i менялись бы от точки к точке, то вместо конечных разностей должны были бы появиться $grad \frac{1}{T}$ и $grad \frac{\mu_i}{T}$.

П.6. Балансы экстенсивных свойств в непрерывных системах (общие принципы)

Непрерывные системы — это системы, не имеющие явно выраженных поверхностей раздела, но в то же время неоднородные. Их свойства изменяются непрерывно от точки к точке. Такие системы в целом неравновесны. С точки зрения статистической механики, например, в них не соблюдается закон распределения Максвелла–Больцмана и, следовательно, не могут быть определены термодинамические свойства в целом. Однако такую систему можно представить разделенной на бесконечно малые элементы объема так, что в пределах каждого элемента закон распределения соблюдается и термодинамические свойства имеют определенные локальные значения в пределах каждого элемента.

Пусть Θ — некоторое экстенсивное свойство (масса, энергия, энтропия и др.).

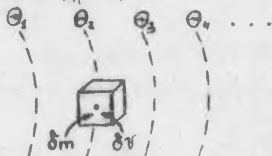


Рис. 7. Определение локальных значений термодинамических свойств непрерывных систем в неподвижном элементе системы.

Локальное интенсивное значение свойства Θ_v для элемента объема δV , в пределах которого $\text{grad } \Theta = 0$ и $\Theta = \text{const}$

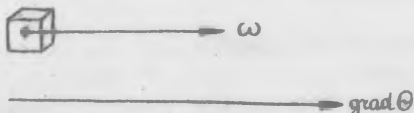
$$\Theta_v = \frac{\delta \Theta}{\delta V} = \frac{\delta \Theta}{\delta m} \cdot \frac{\delta m}{\delta V} = \Theta_m \rho, \quad (\text{III.42})$$

т.е. Θ_v — плотность свойства,
 $\Theta_m = \frac{\delta \Theta}{\delta m}$ — свойство, отнесенное к единице массы,
 $\rho = \frac{\delta m}{\delta V}$ — плотность, характеризуемая массой, приходящейся на единицу элемента объема.

По аналогии, ρ_i — масса компонента сорта i многокомпонентной системы в единице объема

$$\rho_i = \frac{\delta m_i}{\delta V}; \quad \rho = \sum_i \rho_i. \quad (\text{III.43})$$

С целью последующего анализа диффузионных процессов введем представление о скорости движения центра массы ω , содержащейся в элементе объема δV . Через ω_i обозначим скорость отдельного компонента



Очевидно, что

$$\rho \omega = \sum_i \rho_i \omega_i, \quad (\text{III.44})$$

Рис.8. К определению скоростей движения центра массы.

ибо уравнение (III.44) представляет собой закон сохранения количества движения: $\rho \omega$ — количество движения, отнесенное к единице объема.

Если $\omega = \omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_i$, то в системе диффузия отсутствует. Перемещение массы возможно только за счет конвекционных потоков.

$$\text{Если же } \omega_i - \omega = \Delta_i \neq 0, \quad (\text{III.45})$$

то имеет место диффузия (перенос компонента одного сорта на фоне компонентов других сортов за счет различной подвижности частиц отдельных компонентов на молекулярном уровне). При этом Δ_i — скорость диффузии компонента i .

Подставим в (III.44) $\rho = \sum_i \rho_i$ из (III.43) и примем во внимание, что $\omega_i - \omega = \Delta_i$.

Тогда

$$\omega \cdot \sum \rho_i = \sum \rho_i \omega_i ,$$

$$\sum \rho_i \omega_i - \omega \sum \rho_i = 0 ,$$

$$\sum \rho_i \Delta i = 0 .$$

(III.46)

Уравнение (III.46) представляет собой уравнение связи между диффузионными потоками в гомогенной многокомпонентной системе.

Рассмотрим более сложный случай – изменение свойства Θ в элементе объема, который движется в потоке. Траектория такого движения описывается изменением положения центра массы элемента объема.

Очевидно, что в этом случае изменение Θ можно представить в виде суммы локального изменения свойства в неподвижном элементе объема и, изменения, связанного с перемещением вдоль линии движения, по которой имеется пространственное изменение Θ :

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\partial \Theta}{\partial l} \cdot \frac{\partial l}{\partial t} .$$

(III.47)

Если принять во внимание, что $\frac{\partial l}{\partial t} = \omega$, а $\frac{\partial \Theta}{\partial l} = \text{grad } \Theta$, то оператор $\frac{d\Theta}{dt}$ характеризует изменение свойства во времени вдоль линии движения центра массы, тогда как оператор $\frac{\partial \Theta}{\partial t}$ характеризует локальное изменение этого свойства во времени в неподвижном элементе объема. Другими словами, оператор

$$\frac{d}{dt} \dots = \frac{\partial}{\partial t} \dots + \omega \text{ grad } \dots$$

(III.48)

Согласно Пригожину, можно записать изменение во времени каждого экстенсивного свойства Θ_v в форме локального баланса:

$$\frac{\partial \Theta_v}{\partial t} = - \text{div } \pi[\Theta] + \lambda[\Theta] ,$$

(III.49)

где $\text{div } \pi[\Theta]$ – характеризует поток Θ , втекающий в единицу элемента объема из окружающей среды, а $\lambda[\Theta]$ – представляет

собой так называемую плотность источников θ в том же элементе объема, если свойство θ каким-либо способом возникает внутри рассматриваемого объема. Говоря иначе, $\lambda[\theta]$ характеризует количество θ , ежесекундно создаваемое на единицу объема в данном элементе объема.

Прежде чем проанализировать балансы по конкретным веществам, вспомним представления о потоке вектора и расхождении (дивергенции) вектора в поле. Пусть $\vec{F}(x, y, z)$ — некоторая векторная функция в трехмерном пространстве с координатами x, y, z .

Представим себе поле вектора \vec{F} (при этом полезно представить себе поле скоростей движущейся в реке воды, когда скорость способна меняться по величине и направлению от точки к точке). Проведем в поле вектора \vec{F} какую-либо замкнутую поверхность Ω и определим поток J вектора \vec{F} сквозь эту поверхность. Так как в различных частях этой поверхности вектор \vec{F} может иметь различную величину и различное направление, то необходимо разбить всю поверхность на элементарные площадки $d\Omega$ такой малой величины, чтобы в пределах этих площадок вектор \vec{F} имел одну и ту же величину и направление.

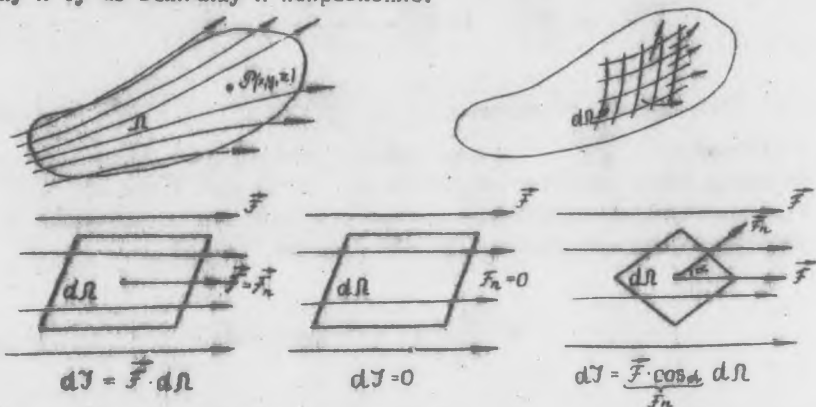


Рис.9. К определению понятий потока вектора и расхождения (дивергенции) вектора в поле.

Поток через элемент поверхности $d\Omega$ определяется нормальной составляющей вектора \vec{F} к данной поверхности, т.е. величиной $\vec{F}_n = \vec{F} \cdot \cos \alpha$, где α — угол между направлением вектора и нормалью к элементу поверхности $d\Omega$.

Тогда, по определению потока вектора, элементарный поток сквозь каждую площадку $d\Omega$ равен

$$d\gamma = d\Omega \cdot \vec{F} \cdot \cos \alpha = d\Omega \cdot \vec{F}_n \quad (III.50)$$

Если считать, что положительная нормаль направлена наружу замкнутого объема, то положительное $d\gamma$ будет означать вытекание жидкости из объема V , заключенного внутри поверхности Ω , а отрицательное — втекание жидкости внутрь этого объема.

Полный поток через всю поверхность будет:

$$\gamma = \oint_{\Omega} \vec{F}_n \cdot d\Omega \quad (III.51)$$

Разделим этот поток на объем V , ограниченный поверхностью Ω :

$$\frac{\gamma}{V} = \frac{\oint_{\Omega} \vec{F}_n \cdot d\Omega}{\int dV}$$

В результате получим некоторую среднюю величину потока γ , приходящуюся на единицу объема, заключенного внутри поверхности. Если безгранично уменьшать рассматриваемый объем, то в пределе для бесконечно малого объема, около точки P с координатами x, y, z , получим некоторую величину, которая называется расхождением (дивергенцией) вектора \vec{F} в этой точке поля:

$$\lim_{V \rightarrow 0} \left[\frac{\oint_{\Omega} \vec{F}_n \cdot d\Omega}{V} \right] = \text{div } \vec{F} \quad (III.52)$$

Величина $\text{div } \vec{F}$ — скаляр, имеющий определенное значение в каждой точке с координатами (x, y, z) , и образует скалярное поле в данном векторном поле.

Из сопоставления (III.51) и (III.52) следует, что по физическому смыслу $\text{div } \vec{F}$ — это поток \vec{F} из единицы элемента объема.

В декартовых координатах

$$\text{div } \vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (III.53)$$

Согласно правилам векторной алгебры,

$$\operatorname{div} \text{const} = 0,$$

$$\operatorname{div}(\text{const} \cdot \vec{F}) = \text{const} \cdot \operatorname{div} \vec{F},$$

$$\operatorname{div}(\vec{F}_1 + \vec{F}_2) = \operatorname{div} \vec{F}_1 + \operatorname{div} \vec{F}_2,$$

$$\operatorname{div}(a \cdot \vec{F}) = a \cdot \operatorname{div} \vec{F} + \vec{F} \cdot \operatorname{grad} a, \quad (\text{III.54})$$

где a — скаляр.

П.7. Законы сохранения

В термодинамике необратимых процессов законы сохранения играют важную роль.

Применим (III.49) к локальному балансу общей массы:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \cdot \omega. \quad (\text{III.55})$$

Здесь принято во внимание, что $A = 0$, так как вещество не создается и не уничтожается. Другими словами, элемент объема по закону сохранения обменивается массой с окружающей средой. Внутренние источники и стоки массы отсутствуют. Уравнение (III.55) совпадает с уравнением непрерывности в гидродинамике.

При отсутствии в системе химической реакции для каждого из компонентов многокомпонентной системы закон сохранения массы записывается аналогично:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_i \omega_i. \quad (\text{III.56})$$

При наличии химической реакции в правых частях уравнения добавляется член, учитывающий наличие источников массы частиц определенного сорта:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_i \omega_i + \nu_i m_i W_r. \quad (\text{III.57})$$

Здесь W_r — скорость химической реакции, приводящей к изменению масс i -го компонента, ν_i — стехиометрический коэффициент компонента i в этой реакции, m_i — молярная масса компонента i , $\nu_i m_i W_r$ — количество компонента i , образую-

щегося в единице объема в единицу времени.

$$W_r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dF}{dt}; \quad dF = \frac{dn_i}{V_i},$$

$$V_i m_i W_r = \frac{V_i}{V} \cdot \frac{dF}{dt} m_i.$$

Учитывая (III.45), $\omega_i = \Delta_i + \omega$, получим

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_i \omega - \operatorname{div} \rho_i \Delta_i + V_i m_i W_r. \quad (\text{III.58})$$

Если компонент i участвует не в единственной, а в нескольких (γ) реакциях, вместо $V_i m_i W_r$ следует написать

$$\sum_{\gamma} V_{i\gamma} m_i W_{r\gamma}.$$

Возможны и другие формы записи уравнения баланса массы. Например, воспользовавшись молярно-объемными концентрациями

$$C_i = \frac{\rho_i}{m_i},$$

вместо (III.56) следует записать

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} C_i \omega_i = -\operatorname{div} J_i, \quad (\text{III.59})$$

где размерность потока компонента J_i равна моль/см²·с.

Е.Н.Еремин пользуется балансом массовой доли i -го компонента:

$$N_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad \text{откуда } \rho_i = \rho \cdot N_i$$

Продифференцировав по времени последнее уравнение

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = N_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial N_i}{\partial t}$$

и приняв во внимание, что, согласно (III.55),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \omega,$$

вместо локальной производной $\frac{\partial N_i}{\partial t}$ можно записать, согласно (3.48), $\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{dN_i}{dt} - \omega \operatorname{grad} N_i$.

Тогда с учетом (III.56) после серии преобразований получим

$$\rho \cdot \frac{dN_i}{dt} = - \operatorname{div} \rho_i \Delta_i + v_i m_i w_r. \quad (\text{III.60})$$

Здесь $\frac{dN_i}{dt}$ представляет собой изменение во времени массовой доли компонента i в движении, которое происходит как вследствие химической реакции со скоростью w_r , так и вследствие диффузионного потока, т.е. разности скоростей движения компонента i и центра масс:

$$\Delta_i = \omega_i - \omega.$$

Аналогично можно связать локальное изменение во времени любого свойства, отнесенного к единице объема, θ_r , с изменением вдоль движения центра массы количества $\theta_m = \frac{\theta_r}{\rho}$, отнесенного на единицу масс. Согласно Е.Н.Еремину [5,6],

$$\rho \frac{d\theta_m}{dt} = \frac{\partial \theta_r}{\partial t} + \operatorname{div} \theta_r \cdot \omega. \quad (\text{III.61})$$

Очевидно, что при осуществлении любых реальных необратимых процессов остается справедливым закон сохранения и превращения энергии, который может быть записан в форме уравнения

$$\frac{\partial E_r}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathcal{E}_e. \quad (\text{III.62})$$

Здесь E_r — полная энергия единицы объема,
 \mathcal{E}_e — полный поток энергии.

Сопоставление уравнения (III.62) с уравнением локального баланса (III.49) И.Пригожина показывает, что плотность источников энергии

$\lambda[\theta] = \lambda[E] = 0$, т.е. полная энергия системы в целом действительно сохраняет постоянное значение.

Можно считать, что полная энергия системы будет складываться из кинетической энергии движения системы в целом, из потенциальной энергии системы во внешних полях и внутренней энергии.

В свою очередь, можно предполагать, что полный поток энергии складывается из энергии, вносимой с веществом, энергии, обусловленной теплообменом и за счет совершения над системой работы со стороны внешних сил (или против внешних сил).

Покажем это, составив баланс энергии.

Пусть на систему действуют внешние силы:

F_i - внешняя сила, действующая на единицу массы компонента сорта i ;

F - общая внешняя сила, действующая на центр массы смеси (в расчете на единицу массы).

Запишем уравнение сложения внешних сил:

$$\rho F = \sum_i \rho_i F_i ,$$

где ρF - общая внешняя сила, действующая на единицу объема.

Если ω - скорость движения центра массы жидкости (вещества) в элементе объема, то $\frac{d\omega}{dt}$ - ускорение.

Запишем далее уравнение движения невязкой жидкости (вещества) в форме уравнения баланса сил:

$$\rho \frac{d\omega}{dt} = \sum_i \rho_i F_i - \text{grad } P . \quad (\text{III.63})$$

В правой части уравнения (III.63) внешняя сила $\sum_i \rho_i F_i$ суммируется с внутренней силой - отрицательным градиентом давления P .

Воспользуемся уравнением движения прежде всего для составления баланса кинетической энергии.

Пусть $\ell_m = \frac{\omega^2}{2}$ - кинетическая энергия на единицу массы. Про- дифференцируем ℓ_m по времени:

$$\frac{d\ell_m}{dt} = \omega \frac{d\omega}{dt} .$$

Подставим сюда $\frac{d\omega}{dt}$ (из III.63):

$$\frac{d\ell_m}{dt} = \frac{\omega \sum_i \rho_i F_i}{\rho} - \frac{\omega \text{grad } P}{\rho} = F\omega - \frac{\omega \text{grad } P}{\rho} . \quad (\text{III.64})$$

Сделаем следующий шаг и учтем возможное изменение потенциальной энергии. Если элемент объема вещества δV движется во внешнем поле, то баланс его потенциала

$$\frac{dO_m}{dt} = -\omega F, \quad (\text{III.65})$$

где O_m - потенциальная энергия единицы массы,

$-\omega F$ - работа, производимая внешними силами над системой с единичной массой в единицу времени.

В отсутствие диффузии элемент массы можно рассматривать как закрытую систему. Запишем для такой закрытой системы баланс внутренней энергии в форме первого начала:

$$\frac{dU_m}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - p \frac{dV_m}{dt} \quad (\text{III.66})$$

Здесь U_m - внутренняя энергия массы,

$\frac{1}{\rho} = V_m$ - объем единицы массы,

W - поток теплоты через единицу поверхности, замыкающую рассматриваемую систему,

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} W.$$

Таким образом, в правой части уравнения (III.66) первый член является количеством теплоты, получаемой элементом массы, а второй характеризует совершаемую над элементом массы механическую работу.

Отсюда баланс полной энергии на единицу массы

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_m + O_m + U_m, \quad \text{а}$$

$$\frac{d\mathcal{E}_m}{dt} = F\omega - \frac{\omega \operatorname{grad} p}{\rho} - F\omega - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - p \frac{dV_m}{dt}. \quad (\text{III.67})$$

Это баланс полной энергии на единицу массы для движущегося элемента объема. Если необходим локальный баланс в данной точке в расчете на единицу объема, $\frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial t}$, то следует воспользоваться преобразованием (III.61):

$$\frac{d\mathcal{E}_m}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \mathcal{E}_v \omega = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - p \frac{d(\frac{1}{\rho})}{dt} - \frac{\omega \operatorname{grad} p}{\rho}$$

или, решая относительно $\frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial t}$,

$$\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial t} = -\operatorname{div} W - \operatorname{div} \mathcal{E}_r \omega - \rho \rho \frac{d(\frac{1}{\rho})}{dt} - \omega \operatorname{grad} P. \quad (\text{III.68})$$

Продолжим преобразования. Прежде всего

$$-\rho \rho \frac{d(\frac{1}{\rho})}{dt} = \frac{\rho}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$$

Здесь $\frac{d\rho}{dt}$ - выражение для баланса плотности в движении. Поскольку мы составляем локальный баланс энергии, преобразуем $\frac{d\rho}{dt}$ используя оператор (III.48):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \omega \operatorname{grad} \rho$$

и уравнение непрерывности (III.55)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \omega.$$

Отсюда
$$\frac{d\rho}{dt} = -\operatorname{div} \rho \omega + \omega \operatorname{grad} \rho = -\rho \operatorname{div} \omega - \cancel{\omega \operatorname{grad} \rho} + \omega \operatorname{grad} \rho$$

Следовательно, в уравнении (III.68) два последних члена

$$-\rho \rho \frac{d(\frac{1}{\rho})}{dt} - \omega \operatorname{grad} P = -\rho \operatorname{div} \omega - \omega \operatorname{grad} P = -\operatorname{div} \rho \omega$$

Окончательно локальный баланс энергии (закон сохранения энергии) выступает в следующем виде:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial t} = -\operatorname{div} (\omega \mathcal{E}_r + W + \rho \omega). \quad (\text{III.69})$$

Если в системе имеет место диффузия, уравнение баланса внутренней энергии (III.66) должно включать еще один член:

$$\frac{dU_m}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - \rho \frac{dU_m}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i. \quad (\text{III.70})$$

Здесь F_i - сила, действующая на единицу массы компонента i ,
 $\Delta_i = \omega_i - \omega$ - скорость диффузии компонента i ,
 $\rho_i \Delta_i$ - диффузионный поток компонента i .

В целом член $\frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i$ можно рассматривать как работу, затрачиваемую внешними силами в единицу времени на диффузионное рав-

деление компонентов смеси в единице массы.

П.8. Локальный баланс энтропии для непрерывных систем

За основу баланса возьмем фундаментальное уравнение Гиббса, решенное относительно изменения энтропии в однородной системе:

$$TdS = dU + PdV - \sum \mu_i dm_i. \quad (\text{III.71})$$

Разделим это уравнение на общую массу системы $\sum m_i$, приведем его к единице массы:

$$TdS_m = dU_m + PdV_m - \sum \mu_i dN_i, \quad (\text{III.72})$$

где $dN_i = \frac{dm_i}{\sum m_i}$, а химический потенциал определен локально следующим соотношением:

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S_m}{\partial N_i} \right)_{U_m, V_m, N_j \neq i}. \quad (\text{III.73})$$

Согласно основному допущению термодинамики неравновесных процессов, фундаментальное уравнение Гиббса остается справедливым и в некоторой области вне равновесия (но не слишком далеко отстоящей от него). Поэтому уравнение (III.72) можно записать для изменения в элементе массы, движущейся вдоль линии движения центра массы, в таком виде:

$$T \cdot \frac{dS_m}{dt} = \frac{dU_m}{dt} + P \frac{dV_m}{dt} - \sum \mu_i \frac{dN_i}{dt}. \quad (\text{III.74})$$

Другими словами, получили баланс энтропии на единицу массы в движении.

Преобразуем уравнение (III.74), используя следующие соотношения:

- 1) уравнение баланса массовой доли

$$\rho \frac{dN_i}{dt} = - \operatorname{div} \rho_i \Delta_i + \sum_j v_j m_j W_{jr} . \quad (\text{III.60})$$

2) уравнение баланса внутренней энергии

$$\rho \frac{dU_m}{dt} = - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - \rho \frac{dU_m}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i , \quad (\text{III.70})$$

3) уравнение преобразования для произвольного экстенсивного свойства Θ

$$\rho \frac{d\Theta_m}{dt} = \frac{\partial \Theta_r}{\partial t} + \operatorname{div} \omega \Theta_r . \quad (\text{III.61})$$

Прежде всего запишем (III.61) для S_m , разделим его на ρ , умножим на T , приравняем к правой части уравнения (III.74) и подставим значение $\frac{dU_m}{dt}$ из (III.70):

$$T \cdot \frac{dS_m}{dt} = \frac{T}{\rho} \frac{\partial S_m}{\partial t} + \frac{T}{\rho} \operatorname{div} S_r \omega = - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} W - \rho \frac{dU_m}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i + \rho \frac{dU_m}{dt} - \sum_i \mu_i dN_i .$$

Решим полученное уравнение относительно $\frac{\partial S_m}{\partial t}$:

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = - \operatorname{div} S_r \omega - \frac{1}{T} \operatorname{div} W + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i - \frac{\rho}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} . \quad (\text{III.75})$$

Преобразуем последний член правой части уравнения (III.75) при помощи уравнения (III.60):

$$\begin{aligned} - \frac{\rho}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} &= - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i (- \operatorname{div} \rho_i \Delta_i + \sum_j v_{ij} m_j W_{jr}) = \\ &= \sum_i \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \rho_i \Delta_i - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sum_j v_{ij} W_{jr} m_j . \end{aligned}$$

Продолжим преобразования, применив правило вычисления дивергенции к первому члену получившегося выражения. Тогда

$$-\frac{p}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} = \sum_i \operatorname{div} \frac{\mu_i}{T} \rho_i \Delta_i - \sum_i \rho_i \Delta_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \\ - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sum_r v_{ir} w_{ir} m_i.$$

Кроме того, следует учесть, что (III.75)

$$\frac{1}{T} \operatorname{div} W = \operatorname{div} \frac{W}{T} - W \operatorname{grad} \frac{1}{T}.$$

Учитывая все это, перепишем (III.75):

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = -\operatorname{div}(S_v \omega + \frac{W}{T} - \sum_i \rho_i \Delta_i \frac{\mu_i}{T}) + W \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \\ + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \Delta_i F_i - \sum_i \rho_i \Delta_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sum_r v_{ir} m_i w_{ir}.$$

Наконец, учтем для отдельной химической реакции

$$-\frac{1}{T} \sum_i \mu_i v_{ir} m_i w_{ir} = \frac{A_r W_r}{T}, \quad \text{так как} \\ - \sum_i \mu_i m_i v_{ir} = A$$

Заметим, что по (III.73) мы определили μ_i на единицу массы, а произведение $\mu_i m_i$ дает его молярное значение.

Переходя от одной реакции к r реакциям, получим

$$-\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sum_r v_{ir} m_i w_{ir} = \sum_r \frac{A_r W_r}{T}$$

Тогда окончательно

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = -\operatorname{div}(S_v \omega + \frac{W}{T} - \sum_i \rho_i \Delta_i \frac{\mu_i}{T}) + W \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \\ + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \Delta_i (F_i - T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}) + \sum_r \frac{A_r W_r}{T}. \quad (\text{III.76})$$

Чтобы глубже раскрыть физический смысл всех членов, стоящих в уравнении (III.76), сопоставим его с уравнением Пригожина (III.49).

Прежде всего под знаком $-\operatorname{div}$ находится соотношение

$$J_s = S_v \omega + \frac{W}{T} - \sum_i \rho_i \Delta_i \frac{\mu_i}{T},$$

где J_s характеризует поток энтропии в единицу объема извне за счет притока вещества со скоростью ω , вследствие теплового потока W из окружающей среды, а также за счет диффузии каждого компонента со скоростью Δ_i .

С другой стороны, сумма трех последних членов характеризует $\lambda[S]$ — сумму источников энтропии внутри рассматриваемого объема.

Если, согласно законам сохранения, источники массы $\lambda[\rho] = 0$ и энергии $\lambda[E] = 0$, то наличие источников энтропии внутри объема ($\lambda[S] \neq 0$) является ключевым положением термодинамики неравновесных процессов.

Воспользуемся исходным положением неравновесной термодинамики

$$dS = dS^e + dS^i$$

в форме

$$\frac{\partial S_v}{\partial t} = \frac{\partial S_v^e}{\partial t} + \frac{\partial S_v^i}{\partial t},$$

где

$$\frac{\partial S_v^e}{\partial t} = -\operatorname{div} J_s,$$

Термодинамику неравновесных процессов, как правило, не интересуют внешние причины изменения энтропии. Поэтому основное внимание далее будет сосредоточено на внутренних источниках возникновения энтропии, которые обусловлены эффектами необратимости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_v^i}{\partial t} = \sigma_s = & \frac{1}{T} \sum_i A_i w_{v_i} - \frac{W}{T^2} \operatorname{grad} T + \\ & + \frac{1}{T} \sum_i \rho_i \Delta_i (F_i - T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}) \geq 0. \end{aligned} \quad (\text{II.77})$$

Здесь $\frac{\partial S_v^i}{\partial t} = \sigma_s$ — скорость возникновения энтропии за единицу времени в единице объема элемента открытой непрерывной системы. Умножим левую и правую части соотношения (II.77) на T и перепишем его в более типичной для неравновесной термодинамики форме

$$T\dot{S} = \sum A_r W_{r2} - \frac{W}{T} \text{grad } T + \sum p_i \Delta_i (F_i - T \text{grad } \frac{\mu_i}{T}). \quad (\text{III.78})$$

Анализ полученного уравнения показывает, что каждый его член, стоящий в правой части, может быть представлен произведением двух сомножителей. Сомножители A_r , $(-\frac{\text{grad } T}{T})$, $(F_i - T \text{grad } \frac{\mu_i}{T})$ можно рассматривать как обобщенные силы, вызывающие соответствующие потоки: реакционный со скоростью W_{r2} , тепловой W и диффузионный $p_i \Delta_i$.

Возникновение энтропии является, таким образом, билинейной функцией обобщенных сил и вызываемых ими потоков.

Тогда

$$\frac{1}{T} \sum A_r W_{r2}$$

- скорость возникновения энтропии вследствие реализации химических реакций;

$$- \frac{W}{T} \cdot \frac{\text{grad } T}{T}$$

- возникновение энтропии вследствие необратимости при теплообмене;

$$\frac{1}{T} \sum p_i \Delta_i (F_i - T \text{grad } \frac{\mu_i}{T})$$

- энтропия, создаваемая диффузионными потоками.

Второе начало термодинамики требует, чтобы скорость возникновения энтропии

$$\dot{S} \geq 0$$

(III.79)

Однако отсюда не следует, что каждое слагаемое в \dot{S} должно быть обязательно положительным. Сопряжение неравновесных процессов может привести к появлению отрицательных членов суммы, т.е. к явлениям противоположного направления по сравнению с характерными для данного, изолированно взятого явления.

Например, как правило, градиент концентрации должен выравниваться. Однако при сопряжении неравновесных процессов градиенты концентрации могут и создаваться. В частности, хорошо известен эффект Соре (так называемая термодиффузия), возникающий в однородной системе, в которой искусственно создан градиент температуры. Термодиффузия широко исследована и применяется, например, при разделении изотопов урана ^{235}U и ^{238}U в парах UF_6 . Еще одним при-

мером так называемой "диффузии в гору" является диффузия в образцах, к различным областям которых приложено различное внешнее давление (бародиффузия).

Введем дополнительные обозначения. Обозначим средство или обобщенные силы через X_i , а вызванные ими потоки — через J_i . Тогда уравнение (III.78) примет вид:

$$\psi = T\sigma_s = \sum_i J_i X_i. \quad (\text{III.80})$$

Введением данного уравнения, по существу, исчерпываются возможности самой термодинамики. Дальнейшее использование уравнения (III.80) связано с выходящими за пределы термодинамики допущениями о характере зависимости потоков от действующих сил. Ситуация здесь в известной степени напоминает наблюдаемую в классической термодинамике, когда вполне точные уравнения, вытекающие из общих законов, практически можно использовать совместно с тем или иным уравнением состояния конкретной системы (более или менее точным), например, уравнением Менделеева-Клапейрона $PV = nRT$, уравнением Ван дер Ваальса $(V - b)(P + \frac{a}{V^2}) = nRT$ и др.

П.9. Соотношения Онзагера

В общем случае вид зависимости $J_i = f(X_i)$ неизвестен. Поэтому целесообразно воспользоваться какими-либо приближениями, например расположением $f(X_i)$ по степеням X_i в ряд Маклорена:

$$J_i = f(X_i) = f(0) + X_i \cdot \frac{f'(0)}{1!} + X_i^2 \frac{f''(0)}{2!} + X_i^3 \frac{f'''(0)}{3!} + \dots \quad (\text{III.81})$$

Если принять во внимание, что при равновесии потоки отсутствуют, а действующие силы равны нулю, то можно положить $f(0) = 0$. Если далее рассматривать системы, находящиеся в состоянии, близком к термодинамическому равновесию (X_i малы), то можно ограничиться только линейным членом разложения:

$$J_i = \mathcal{L}_{ii} \cdot X_i \quad (\text{III.82})$$

Здесь коэффициент пропорциональности \mathcal{L}_{ii} носит название кинетического коэффициента Онзагера.

Уравнение (III.82) выражает один из важнейших принципов термодинамики неравновесных процессов, введенных Л.Онзагером (1931), — принцип линейности. Физическая сущность этого принципа состоит в утверждении, что вблизи состояния термодинамического равновесия скорость необратимого процесса прямо пропорциональна термодинамической силе. В наиболее простой форме этот принцип сводится к тому, что скорость процесса пропорциональна градиенту величины, определяющей собой данный процесс. Примеры и реализации линейных соотношений между причинами и следствиями являются законы теплопроводности (Фурье, 1822)

$$W = -\lambda \operatorname{grad} T;$$

диффузии (Фик, 1855)

$$J_i = -D_i \operatorname{grad} C_i; \quad (\text{III.83})$$

электропроводности (Ом, 1802)

$$j = -\kappa \operatorname{grad} \varphi;$$

внутреннего трения (Ньютон, 1687)

$$F_{\tau\alpha} = -\eta \operatorname{grad} \omega.$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности,
 D — коэффициент диффузии,
 κ — удельная электропроводность,
 η — коэффициент вязкости,
 j — плотность тока,
 ω — скорость течения жидкости.

При более строгой формулировке принципа линейности, как показал Онзагер, следует принимать во внимание не просто градиенты температуры, концентрации и т.п., а соответствующие термодинамические силы

X_i , пропорциональные градиентам.

В частности, для теплопроводности

$$X_T = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T,$$

для диффузии

$$X_{C_i} = \left(F_i - T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \right)$$

и т.п.

Если в системе действует одновременно несколько сил, то простое соотношение (III.82) должно быть усложнено. Действительно, как уже отмечалось, различные потоки связаны друг с другом, т.е. каждый поток является функцией не одной силы, а всех действующих сил, которые вызывают необратимые процессы. Поэтому принцип линейности (уравнение связи между потоками и действующими силами) в общем случае следует записать в виде

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k. \quad (\text{III.84})$$

Здесь n — число различных сил, вызывающих поток J_i .

Другим важнейшим соотношением неравновесной термодинамики является принцип (теорема) взаимности Онзагера. Согласно этой теореме, в пределах справедливости линейного приближения коэффициенты Онзагера должны удовлетворять условию симметрии:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (\text{III.85})$$

Если сила X_i вызывает поток J_k , то в равной мере и сила X_k должна вызывать поток J_i . Другими словами, матрица кинетических коэффициентов симметрична. Теорема взаимности Онзагера может быть доказана на основе принципа микроскопической обратимости или методами статистической механики при анализе затухания флуктуации в системе вблизи термодинамического равновесия. Позднее мы рассмотрим одно из доказательств.

Пусть в системе действуют четыре обобщенных силы X_1, X_2, X_3, X_4 , в результате чего в системе возникают четыре потока, вызываемые не только своими собственными силами: J_1, J_2, J_3, J_4 . При этом феноменологические коэффициенты могут быть представлены в виде матрицы:

$$\begin{array}{cccc} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} & L_{34} \\ L_{14} & L_{24} & L_{34} & L_{44} \end{array}$$

Здесь первый индекс характеризует поток, а второй — действующую силу.

На главной диагонали матрицы находятся прямые феноменологические коэффициенты $L_{ik} = L_{ki}$ (при $i = k$).

Зависимость потока сорта i от сил сорта k характе -

результат перекрестные коэффициенты $L_{ik} = L_{ki}$ (при $i \neq k$).

Однако существуют ли реально все перекрестные коэффициенты, заранее неизвестно. Наличие эффективных связей между двумя неравновесными процессами, как правило, может быть установлено лишь при помощи опыта.

Упрощение при рассмотрении эффективных связей за счет априорного уменьшения их числа возможно в результате использования принципа симметрии П. Кори: "Макроскопическое явление в системе не может иметь больше элементов симметрии, чем породившая его причина". Или по-другому: "Связь возможна только между явлениями, имеющими одинаковую тензорную симметрию".

Например, химическое сродство (являющееся скаляром, т.е. тензором нулевого ранга) не может вызвать векториальный тепловой поток и соответствующий коэффициент связи пропадает.

Следует иметь в виду, что соотношения взаимности Онзагера справедливы при следующих ограничениях.

1. Система однородна и изотропна.
2. Внешние силовые поля неизменны во времени.
3. Электрическая или магнитная поляризация материи отсутствует.
4. Для вращательных движений можно пренебречь силой Кориолиса (по сравнению с центробежной силой).
5. Для электрических явлений сила Лоренца, действующая на движущиеся в магнитном поле заряды, пренебрежимо мала.
6. Необратимые процессы протекают в состоянии, близком к равновесному (в так называемой линейной области).

Однако, согласно Пригожину и Глансдорфу, требования симметрии по отношению к связям неравновесных процессов становятся недействительными в так называемой нелинейной области, т.е. в области, где соотношение (III.84) не выполняется. При этом становятся возможными процессы и связи, нарушающие симметрию. В дальнейшем мы будем рассматривать только линейную область.

На частицы системы, находящейся в центробежном или магнитном поле, помимо основных сил (центробежной или электрической) действует еще сила Кориолиса или, соответственно, магнитная составляющая силы Лоренца. Последние силы направлены перпендикулярно мгновенному направлению движения или, соответственно, направлению магнитного поля и пропорциональны скорости частиц.

При этом состояние системы характеризуется следующими особенно-

стями.

1. Даже в первоначальной изотропной системе в центробежном или электромагнитном поле возникают направленные процессы. Поэтому входящие в диссипативную функцию потоки и силы нужно разложить на составляющие и сформулировать феноменологические законы отдельно для этих составляющих, как и для анизотропных сред.

2. Феноменологические коэффициенты \mathcal{L}_{ik} являются функциями угловой скорости ω' и, соответственно, магнитной индукции. В общем случае соотношения взаимности Онзагера являются следствием принципа микроскопической обратимости, который утверждает, что если в момент времени t в механической системе поменять все скорости на обратные (т.е. изменить направление потоков в нашей терминологии), то все процессы пойдут в обратном направлении через те же состояния, что и в прямом. Для сохранения принципа микроскопической обратимости в центробежных и магнитных полях при обратном отсчете времени должно быть изменено на обратное также направление центробежного и магнитного полей. При этом

$$\mathcal{L}_{ik}(\omega') = \mathcal{L}_{ki}(-\omega'),$$

$$\mathcal{L}_{ik}(B) = \mathcal{L}_{ki}(-B).$$

(III.86)

Наконец, значительное усложнение аппарата происходит при переходе к анизотропным средам, какими прежде всего являются кристаллические вещества. Вследствие периодичности, закономерности и симметрии внутреннего строения в кристаллах обнаруживается ряд свойств, невозможных в изотропных телах. Как правило, вследствие анизотропии свойств кристаллов явление, вызванное в кристалле каким-либо воздействием (т.е. реакция кристалла на это воздействие), не совпадает по направлению с этим воздействием.

Взаимную связь между воздействием, способным изменить какое-либо свойство кристалла, и достигнутым эффектом, т.е. измеряемым явлением, можно представить в виде соотношения

$$\text{Явление (эффект)} = \text{свойство} \times \text{воздействие.} \quad (\text{III.87})$$

Если воздействие и вызванное им явление изотропны (скалярны), то и соответствующее свойство кристалла изотропно, т.е. скалярно. Скалярные величины (тензоры нулевого ранга) не меняются при переходе от одной системы координат к другой. Таковы, например, масса m , плотность ρ , температура T , теплоемкости C_v

и C_p , внутренняя энергия u , энтропия S и некоторые другие.

Если при изотропном (скалярном) воздействии на кристалл возникающее явление имеет векторный характер, то соответствующее свойство кристалла векторное. Так, в кристаллах 10 полярных классов возможен пьезоэлектрический эффект: под воздействием однородного изменения температуры (скаляр) кристалл электризуется. Возникающее электрическое поле характеризуется вектором поляризации $\vec{\Phi}$:

$$\Delta \vec{\Phi} = \vec{\gamma} \cdot \Delta T, \quad (\text{III.88})$$

где $\vec{\gamma}$ — коэффициент пьезоэлектрического эффекта также является векторной величиной. Вектор (тензор первого ранга) вполне определяется тремя его компонентами по осям координат.

Свойства кристалла, связывающие воздействие и явление по соотношению (III.87), могут описываться также и тензорами второго, третьего и четвертого ранга. Тензор второго ранга O_{ik} имеет 9 (3^2) независимых компонент:

$$O_{ik} = \begin{vmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{vmatrix} \quad (\text{III.89})$$

В общем случае число таких компонент равно 3^N , где N — ранг тензора.

Симметрия физического свойства кристаллического вещества тесно связана с кристаллографической симметрией этого вещества, именно с его точечной группой (классом) симметрии. При этом чем ниже симметрия кристалла, тем сложнее анизотропия его свойств. Очевидно, измерить физическое свойство у кристалла несравненно труднее, чем у изотропного тела. Для свойств, описываемых тензорами высшего ранга, задача была бы неразрешимо трудной, если бы не симметрия кристалла: благодаря симметрии многие компоненты тензоров оказываются равными друг другу или обращаются в нуль. Кроме того, существенное упрощение достигается благодаря законам термодинамики, а также из-за симметрии самих тензорных свойств.

Так, в тензоре четвертого ранга имеется $3^4 = 81$ независимая компонента. Примером могут служить упругие константы кристалла, которые составляют тензор четвертого ранга. Однако 81 измерение упругих констант производить не приходится. Симметрия тензоров деформации

ции и напряжения сокращает число компонент тензора упругости с 81 до 36, из законов термодинамики следует равенство ряда компонент, вследствие чего число их уменьшается до 21. Далее вступает в силу симметрия кристалла. Лишь в классах 1 и $\bar{1}$ триклинной сингонии коэффициенты упругости включают в себя 21 компоненту. Чем выше симметрия кристалла, тем меньше число независимых компонент. В кубической сингонии их всего три.

Таким образом, аппарат неравновесной термодинамики дает два важнейших соотношения.

1. Термодинамическое

$$\psi = T\sigma_s = \sum_i x_i \gamma_i \geq 0. \quad (\text{Ш.80})$$

2. Феноменологическое

$$\gamma_i = \sum_{k=1}^2 \mathcal{L}_{ik} \cdot X_k. \quad (\text{Ш.84})$$

В качестве примера рассмотрим приложение этих уравнений к двум одновременно протекающим неравновесным процессам, для которых феноменологические уравнения запишутся следующим образом:

$$\gamma_1 = \mathcal{L}_{11} \cdot X_1 + \mathcal{L}_{12} X_2,$$

$$\gamma_2 = \mathcal{L}_{21} \cdot X_1 + \mathcal{L}_{22} X_2.$$

В этом случае уравнение для скорости возникновения энтропии

$$\psi = T\sigma_s = X_1 \gamma_1 + X_2 \gamma_2 \geq 0.$$

Если для определенности совместно рассмотреть теплопроводность и диффузию, то коэффициент \mathcal{L}_{ik} будет характеризовать термодиффузию, т.е. появление градиента концентрации в первоначально однородной среде под влиянием градиента температуры. После подстановки

$$\psi = T\sigma_s = \mathcal{L}_{11} X_1^2 + (\mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{21}) X_1 X_2 + \mathcal{L}_{22} X_2^2 \geq 0. \quad (\text{Ш.90})$$

Неравенство (Ш.90) может быть в общем случае удовлетворено при следующих значениях \mathcal{L} :

1) $\mathcal{L}_{11} > 0$, $\mathcal{L}_{22} > 0$, так как $X_1^2 > 0$ и $X_2^2 > 0$;

2) $(\mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{21})^2 < 4\mathcal{L}_{11}\mathcal{L}_{22}$, так как сумма первого и последнего членов должна быть больше второго. Последнее хорошо видно, если сопоставить уравнение (III.90) с квадратом суммы $(\sqrt{\mathcal{L}_{11}}X_1 + \sqrt{\mathcal{L}_{22}}X_2)$,

$$(\sqrt{\mathcal{L}_{11}}X_1 + \sqrt{\mathcal{L}_{22}}X_2)^2 = \mathcal{L}_{11}X_1^2 + 2\sqrt{\mathcal{L}_{11}\mathcal{L}_{22}}X_1X_2 + \mathcal{L}_{22}X_2^2.$$

Следовательно, прямые коэффициенты \mathcal{L}_{11} и \mathcal{L}_{22} положительны. Перекрестные коэффициенты \mathcal{L}_{12} и \mathcal{L}_{21} могут быть и положительными и отрицательными. Это согласуется с опытом: коэффициенты теплопроводности и диффузии всегда положительны. Коэффициент же термодиффузии определенного знака не имеет.

III. Применение термодинамики неравновесных процессов

III.I. Химические реакции (общие принципы)

Рассмотрим химические взаимодействия в идеально газовых смесях или разбавленных растворах. Такие химические реакции являются наиболее простыми из различных естественных процессов, поскольку они не связаны с процессами переноса, а изучаемые при этом системы можно считать однородными и изотропными. Потoki в этом случае направлены к состоянию равновесия и протекают не в пространственных координатах, а в координатах состава системы n_i или N_i (числа молей или частиц сорта i).

Скорость возникновения энтропии, связанная с неравновесно протекающими химическими реакциями

$$\dot{S}_{\text{хим.}} = \frac{1}{T} \sum_i A_i \dot{w}_{r_i} \geq 0$$

Рассмотрим при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ некоторую отдельно взятую химическую реакцию (III.7)

$$\sum_i \nu_i B_i = 0,$$

которая описывается уравнением (III.8)

$$\nu_B \cdot B + \nu_L L \xrightleftharpoons{K} \nu_R R + \nu_m m.$$

В случае отдельной реакции в закрытой системе

$$\delta_{s, \text{хим}} \cdot T = A \cdot \omega_{\nu} \geq 0$$

Выразим скорость суммарной реакции из основного постулата химической кинетики

$$\begin{aligned} \omega_{\nu} &= \overrightarrow{K} C_B^{\nu_B} \cdot C_L^{\nu_L} - \overleftarrow{K} C_R^{\nu_R} C_m^{\nu_m} = \\ &= \overrightarrow{K} \cdot C_B^{\nu_B} \cdot C_L^{\nu_L} \left(1 - \frac{\overleftarrow{K}}{\overrightarrow{K}} \cdot \frac{C_R^{\nu_R} \cdot C_m^{\nu_m}}{C_B^{\nu_B} \cdot C_L^{\nu_L}} \right) = \\ &= \overrightarrow{\omega} \left(1 - \frac{\overleftarrow{K}}{\overrightarrow{K}} \cdot \Pi_{c_i}^{\nu_i} \right). \end{aligned} \quad (1Y.1)$$

Здесь $\overrightarrow{\omega} = \overrightarrow{K} C_B^{\nu_B} \cdot C_L^{\nu_L}$
 \overrightarrow{K} и \overleftarrow{K}

- скорость прямой реакции,
- константы скорости прямой и обратной реакции,

$$\Pi_{c_i}^{\nu_i} = \frac{C_R^{\nu_R} \cdot C_m^{\nu_m}}{C_B^{\nu_B} \cdot C_L^{\nu_L}}$$

- произведение концентраций участников реакции в некоторый произвольный момент времени, когда состояние равновесия еще не достигнуто.

Химическое сродство A
 термы химической реакции

выразим при помощи уравнения изо -

$$\begin{aligned} A &= - \sum_i \nu_i \mu_i = - (\nu_R \mu_R + \nu_m \mu_m - \nu_B \mu_B - \nu_L \mu_L) = \\ &= RT (\ln K_c - \ln \Pi_{c_i}^{\nu_i}) = RT \ln \frac{K_c}{\Pi_{c_i}^{\nu_i}}. \end{aligned} \quad (1Y.2)$$

Здесь $RT \ln K_c = - \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}$, где μ_i° - химические потенциалы в стандартном состоянии, а K_c - константа равновесия.

Из (1Y.2) $\Pi_{c_i}^{\nu_i} = K_c \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)$

Тогда после подстановки $\Pi_{c_i}^{\nu_i}$ в (1Y.1)

$$w_v = \bar{w} \left[1 - \frac{A}{RT} \cdot K_c \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right] \quad (1Y.3)$$

Проанализируем уравнение (1Y.3) для предельного состояния - состояния равновесия. При равновесии $w_v = 0$ и $A = 0$. В этом случае $K_c = \frac{1}{K}$, а $\frac{A}{RT} \cdot K_c = 1$.

Тогда уравнение скорости принимает вид

$$w_v = \bar{w} \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right], \quad (1Y.4)$$

что также оправдливо для любого неравновесного состояния. Показательная функция может быть разложена в степенной ряд

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Если система близка к состоянию равновесия и химическое сродство мало, так что

$x = \left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1$, то можно ограничиться первым членом разложения $\exp\left(-\frac{A}{RT}\right) = 1 - \frac{A}{RT}$.

Отсюда скорость химической реакции

$$w_v = \bar{w}_0 \cdot \frac{A}{RT}, \quad (1Y.5)$$

где $\bar{w}_0 = \bar{k} \cdot \bar{c}_b^{\nu_b} \cdot \bar{c}_a^{\nu_a}$ - скорость прямой реакции в состоянии равновесия, а \bar{c}_i - равновесные концентрации участников реакции.

Принимая во внимание, что применительно к химическим реакциям

$$w_v \equiv J_{\text{хим.}}, \quad \text{а} \quad A \equiv X_{\text{хим.}},$$

уравнение (1Y.5) можно рассматривать как феноменологический закон для линейной области вида (III.82):

$$J_i = \alpha_{ii} \cdot X_i$$

или

$$w_r = \mathcal{L} \cdot A, \quad (1Y.6)$$

где феноменологический коэффициент

$$\mathcal{L} = \frac{\bar{w}_e}{RT}. \quad (1Y.7)$$

Из (1Y.7) следует, что $\mathcal{L} > 0$ (всегда), зависит от температуры, количества и активности катализатора и равновесных концентраций исходных веществ \bar{C}_i .

В другом крайнем случае, при условии $\frac{A}{RT} \rightarrow \infty$, например в начале реакции, когда C_R и C_m равны нулю, величина скорости

$$w_r = \bar{w}_e,$$

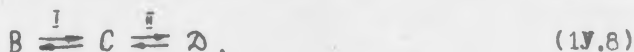
т.е. вообще не зависит от сродства.

Таким образом, вблизи равновесия для химических превращений справедливы линейные соотношения между величинами скоростей и сродства. Вдали от равновесия приближенное равенство (1Y.6) уже нарушается и необходимо пользоваться более строгим выражением (1Y.4).

III.2. Последовательно-параллельные химические реакции

По-прежнему рассмотрим химические реакции в одной изотропной фазе.

Случай 1. Две последовательные реакции, выражаемые линейно независимыми уравнениями, следовательно, не связанные между собой принципом взаимности Онгагера:



В условиях, близких к состоянию равновесия, для (1Y.8) можно записать:

$$\left| \frac{A_I}{RT} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{A_{II}}{RT} \right| \ll 1;$$

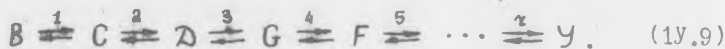
$$w_I = \mathcal{L}_{II} \cdot A_I, \quad w_{II} = \mathcal{L}_{II} \cdot A_{II}.$$

Прямые феноменологические коэффициенты

$$\mathcal{L}_{11} = \frac{\overline{w}_{1,0}}{Rt}, \quad \mathcal{L}_{11} = \frac{\overline{w}_{1,0}}{Rt}.$$

Перекрестные коэффициенты $\mathcal{L}_{11} = \mathcal{L}_{11} = 0$ и связь между реакциями 1 и II отсутствует.

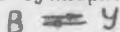
Случай 2. Ряд последовательных реакций при отсутствии связи между реакциями ($\mathcal{L}_{ij} = 0$ при $i \neq j$).



Пусть соблюдены условия $\left| \frac{A_i}{Rt} \right| \ll 1, (i = 1, 2, 3, 4, \dots, r).$

Тогда для каждой стадии $w_{vi} = \mathcal{L}_{ii} \cdot A_i (i = 1, 2, 3, 4, \dots, r).$

Если не рассматривать отдельные экспериментальные стадии (они могут быть неизвестны), то суммарное средство для реакции



будет складываться из величин средства ее отдельных составных реакций:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_r = \sum_r A_i.$$

Если промежуточные продукты $C, D, G \dots$ неустойчивы, например являются свободными радикалами или атомами, то для квазистационарного состояния

$$w_{v1} = w_{v2} = w_{v3} = \dots = w_{vr} = w_r$$

или

$$w_v = \mathcal{L}_{11} \cdot A_1 = \mathcal{L}_{22} \cdot A_2 = \dots = \mathcal{L}_{rr} \cdot A_r.$$

Отсюда

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_r = \frac{w_r}{\mathcal{L}_{11}} + \frac{w_r}{\mathcal{L}_{22}} + \dots + \frac{w_r}{\mathcal{L}_{rr}} = w_v \sum_i \frac{1}{\mathcal{L}_{ii}}$$

Введем обозначение $\sum_i \frac{1}{\mathcal{L}_{ii}} = \frac{1}{\mathcal{L}}$.

Тогда

$$w_v = \mathcal{L} \cdot A. \quad (1Y.10)$$

Таким образом, общая (наблюдаемая) скорость реакции w_r пропорциональна средству A общей реакции $B \rightleftharpoons Y$. Существен-

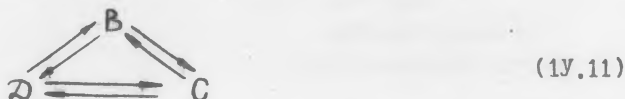
но, что при этом может реализоваться соотношение

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \gg 1 \quad (\text{сродство химической реакции достаточно велико}).$$

Важно только, чтобы для элементарных стадий выполнялось соотношение

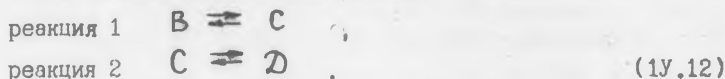
$$\left| \frac{A_i}{RT} \right| \ll 1.$$

Случай 3. Связь реакций при взаимных превращениях веществ. в идеальной, гомогенной, замкнутой системе постоянного объема. Пусть три вещества способны к взаимным превращениям по схеме



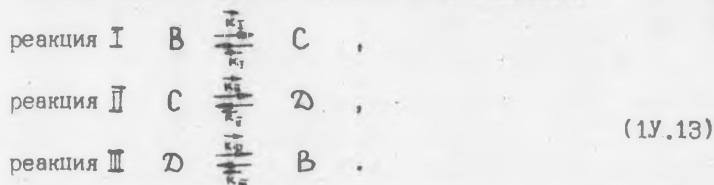
Тройную мономолекулярную реакцию (1Y.11) можно формально описать двумя различными способами:

а) по схеме линейно независимых реакций



которая соответствует формальному описанию макроскопических изменений с помощью математически независимых уравнений реакций.

б) по схеме линейно зависимых элементарных реакций



Из (1Y.12) и (1Y.13) следует

$$\begin{aligned} - \frac{dn_B}{dt} &= w_1 = w_I - w_{III}, \\ - \frac{dn_C}{dt} &= w_2 - w_1 = w_{II} - w_I, \\ - \frac{dn_D}{dt} &= -w_2 = w_{III} - w_{II}. \end{aligned} \quad (1Y.14)$$

С другой стороны, из определения химического сродства

$$A = - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \quad \text{получим}$$

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_C &= A_1 = A_I, \\ \mu_C - \mu_D &= A_2 = A_{II}, \\ \mu_B - \mu_D &= -(A_1 + A_2) = A_{III}. \end{aligned} \quad (1У.15)$$

Для схем реакций (1У.12 и 1У.13) можно записать два вида значений потоков (скоростей реакций) и сил (величин сродства):

$$\begin{aligned} w_1, w_2 &; A_1, A_2; \\ w_I, w_{II}, w_{III} &; A_I, A_{II}, A_{III}. \end{aligned}$$

Согласно Пригожину, при переходе от одного ряда потоков и сил к другому скорость возникновения энтропии остается неизменной:

$$T \dot{S}_{\text{хим.}} = w_1 A_1 + w_2 A_2 = w_I A_I + w_{II} A_{II} + w_{III} A_{III}. \quad (1У.16)$$

При химическом равновесии, согласно основным законам термодинамики и химической кинетики, скорости реакций и значения сродства всех линейно независимых реакций обращаются в нуль

$$\left. \begin{aligned} w_1 = 0, w_2 = 0 \\ A_1 = 0, A_2 = 0 \end{aligned} \right\} \text{ при равновесии} \quad (1У.17)$$

Отсюда, учитывая (1У.14 и 1У.15), получим

$$\left. \begin{aligned} w_I = w_{II} = w_{III} \\ A_I = 0, A_{II} = 0, A_{III} = 0 \end{aligned} \right\} \text{ при равновесии} \quad (1У.18)$$

Условия (1У.17) и (1У.18) указывают на независимость чисел молей n_B, n_C, n_D от времени, а при $V = \text{const}$ на независимость от времени молярных объемных концентраций C_B, C_C, C_D .

Для выполнения общих термодинамических условий равновесия необходимо не только соблюдение равенства (1У.18)

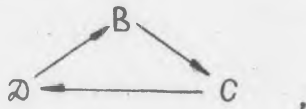
$$w_I = w_{II} = w_{III},$$

требуется еще, чтобы скорости w_I, w_{II}, w_{III} элементарных реакций при достижении равновесия одновременно все становились равными нулю. Воспользуемся принципом детального равновесия (Фاولер, 1929), который, в свою очередь, является следствием прин-

ципа микроскопической обратимости (Толмен, 1924). Согласно этим принципам, в равновесной системе любой элементарный процесс протекает с одинаковой скоростью в обоих направлениях. В рассматриваемом случае это означает, что

$$w_I = 0, \quad w_{II} = 0, \quad w_{III} = 0. \quad (1У.19)$$

Другими словами, принцип детального равновесия исключает возможность циклического превращения



которое не противоречит соотношению (1У.18), но противоречит условию (1У.19).

Покажем, что принцип микроскопической обратимости однозначно связан с принципом симметрии кинетических коэффициентов Онзагера.

Для реакций I, II, III (уравнения 1У.13) по аналогии с (1У.1 - 1У.3) из основного постулата химической кинетики могут быть записаны соотношения

$$\begin{aligned} w_I &= \vec{w}_I \cdot \left[1 - \frac{\vec{K}_I}{K_I} \cdot K_{c(I)} \cdot \exp\left(-\frac{A_I}{RT}\right) \right], \\ w_{II} &= \vec{w}_{II} \cdot \left[1 - \frac{\vec{K}_{II}}{K_{II}} \cdot K_{c(II)} \cdot \exp\left(-\frac{A_{II}}{RT}\right) \right], \\ w_{III} &= \vec{w}_{III} \cdot \left[1 - \frac{\vec{K}_{III}}{K_{III}} \cdot K_{c(III)} \cdot \exp\left(-\frac{A_{III}}{RT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (1У.20)$$

При равновесии (1У.18) $A_I = 0$, $A_{II} = 0$, $A_{III} = 0$, а вследствие реализации принципа микроскопической обратимости (1У.19)

$$w_I = 0, \quad w_{II} = 0, \quad w_{III} = 0.$$

Тогда

$$\frac{\vec{K}_I}{K_I} \cdot K_{c(I)} = \frac{\vec{K}_{II}}{K_{II}} \cdot K_{c(II)} = \frac{\vec{K}_{III}}{K_{III}} \cdot K_{c(III)} = 1$$

или

$$K_{c(I)} = \frac{\vec{K}_I}{K_I} ; \quad K_{c(II)} = \frac{\vec{K}_{II}}{K_{II}} ; \quad K_{c(III)} = \frac{\vec{K}_{III}}{K_{III}} .$$

В результате выражения w_I , w_{II} , w_{III} (1У.20) упрощаются:

$$\begin{aligned} w_I &= \vec{w}_I \left[1 - \exp\left(-\frac{A_I}{RT}\right) \right] , \\ w_{II} &= \vec{w}_{II} \left[1 - \exp\left(-\frac{A_{II}}{RT}\right) \right] , \\ w_{III} &= \vec{w}_{III} \left[1 - \exp\left(-\frac{A_{III}}{RT}\right) \right] . \end{aligned} \quad (1У.21)$$

При достижении состояний, близких к равновесным, можно полагать

$$\left| \frac{A_I}{RT} \right| \ll 1 ; \quad \left| \frac{A_{II}}{RT} \right| \ll 1 ; \quad \left| \frac{A_{III}}{RT} \right| \ll 1 .$$

Тогда, разлагая экспоненциальные функции (1У.21) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, запишем

$$w_I = \frac{\vec{w}_{oI}}{RT} \cdot A_I ; \quad w_{II} = \frac{\vec{w}_{oII}}{RT} \cdot A_{II} ; \quad w_{III} = \frac{\vec{w}_{oIII}}{RT} \cdot A_{III} . \quad (1У.22)$$

С другой стороны, для скоростей и значений сродства линейно независимых реакций (1У.12) из соотношения (1У.13, 1У.14, 1У.15 и 1У.22) следует, что

$$\begin{aligned} w_1 &= w_I - w_{III} = \frac{\vec{w}_{oI}}{RT} A_I - \frac{\vec{w}_{oIII}}{RT} A_{III} = \frac{\vec{w}_{oI} + \vec{w}_{oII}}{RT} A_1 + \frac{\vec{w}_{oII}}{RT} A_2 , \\ w_2 &= w_{II} - w_{III} = \frac{\vec{w}_{oII}}{RT} A_1 + \frac{\vec{w}_{oII} + \vec{w}_{oIII}}{RT} A_2 \end{aligned}$$

или в обобщенном для феноменологических законов форме

$$\begin{aligned} w_1 &= \mathcal{L}_{11} \cdot A_1 + \mathcal{L}_{12} A_2 , \\ w_2 &= \mathcal{L}_{21} \cdot A_1 + \mathcal{L}_{22} \cdot A_2 . \end{aligned} \quad (1У.23)$$

Причем выполняется соотношение взаимностей Онзагера

$$\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21} = \frac{\overline{w_{012}}}{RT},$$

т.е. реакции 1 и 2 (1У.12) в действительности связаны друг с другом через равные перекрестные коэффициенты, в данном случае отличающиеся от нуля.

III.3. Явления переноса и проблемы преобразования сил и потоков

Согласно (III.78) – (III.80), при наличии потока теплоты и вещества

$$\begin{aligned} \Psi &= T\sigma_s = \sum_i J_i X_i = \\ &= W \left(-\frac{\text{grad } T}{T} \right) + \sum_i J_i \Delta_i \left(F_i - T \text{grad } \frac{\mu_i}{T} \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (1У.24)$$

Отсюда термодинамическая сила, вызывающая перенос вещества i -го сорта в многокомпонентной системе (ее иногда называют химической или диффузионной силой) в случае изотермического процесса ($T = \text{const}$) в отсутствие внешних сил ($F_i = 0$) будет равна

$$X_i = -(\text{grad } \mu_i)_T, \quad (1У.25)$$

т.е. определяется изменением химического потенциала i -го компонента, а не разницей концентраций, как это следует из первого закона Фика (III.83).

При одновременном действии градиентов температуры и химического потенциала

$$X_i = -T \cdot \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = -(\text{grad } \mu_i)_T + \frac{\mu_i}{T} \cdot \text{grad } T. \quad (1У.26)$$

Однако в зависимости от характера решаемой задачи выбор выражений для обобщенных сил и потоков может быть осуществлен по-разному. Преобразование от одних сил и потоков к другим, согласно Пригожину (1967), следует проводить на основе соотношения

$$\Psi = T\sigma_s = \sum_i J_i X_i = \sum_i J'_i X'_i, \quad (1У.27)$$

так, чтобы скорость возникновения энтропии осталась неизменной.

В частности, при решении ряда задач силовой фактор

$(F_i - T \text{ grad } \frac{\mu_i}{T})$, обеспечивающий диффузионный поток

$J_{\Delta i} = \rho_i \Delta_i$, следует преобразовать. Это связано с тем, что, с одной стороны, силовой фактор содержит аддитивную постоянную μ_i^0 в выражении химического потенциала, что не позволяет численно вычислить величину силового фактора:

$$\text{grad } \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} \text{grad } \mu_i - \frac{\mu_i}{T^2} \text{grad } T.$$

С другой стороны, в выражении (1У.27) тепловой поток W включает поток собственной энтальпии частиц и поэтому не совпадает с экспериментально измеренным потоком тепла J :

$$W = J_{\text{термо}} + \sum \rho_i \Delta_i h_i.$$

где h_i — парциальная энтальпия компонента i ,

$\sum \rho_i \Delta_i h_i$ — энтальпия, переносимая диффузионным потоком вещества.

В результате выражение (1У.24) может быть преобразовано к виду

$$\psi = T \dot{G}_s = J_{\text{термо}} \left(-\frac{\text{grad } T}{T} \right) + \sum \rho_i \Delta_i \left(F_i - \frac{h_i}{T} \text{grad } T - T \text{grad } \frac{\mu_i}{T} \right). \quad (1У.28)$$

Воспользуемся для дальнейших преобразований термодинамическим соотношением

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{(d\mu_i)_T}{T} - \frac{h_i}{T^2} dT. \quad (1У.29)$$

Здесь $(d\mu_i)_T$ — дифференциал μ_i при $T = \text{const}$,

h_i — парциальная удельная энтальпия компонента i .

Таким образом, первый член правой части (1У.29) отражает изменение $\frac{\mu_i}{T}$, происходящее независимо от температуры, например за счет изменяющейся концентрации. Второй член характеризует температурную зависимость.

Для непрерывных систем уравнение (1У.29) при делении на элемент длины dl принимает вид:

$$\begin{aligned} \text{grad } \frac{\mu_i}{T} &= \frac{1}{T} (\text{grad } \mu_i)_T + h_i \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = \\ &= \frac{1}{T} (\text{grad } \mu_i)_T - \frac{h_i}{T^2} \text{grad } T. \end{aligned} \quad (1У.30)$$

Тогда окончательно уравнение (1У.28) можно представить в форме:

$$\psi = T \delta_{S(\text{перенос})} = \gamma_{\text{термо}} \left(- \frac{\text{grad } T}{T} \right) + \sum_i \rho_i \Delta_i [F_i - (\text{grad } \mu_i)_T]. \quad (1У.31)$$

Здесь силовой фактор, соответствующий диффузионному потоку

$$J_{Di} = \rho_i \Delta_i,$$

принимает вид

$$x'_i = [F_i - (\text{grad } \mu_i)_T] = A_i^{\Delta}, \quad (1У.32)$$

где векторная величина A_i^{Δ} является диффузионным средством компонента i .

По существу, в результате преобразования сил и потоков для неізотермического процесса удалось ввести новую диффузионную силу такую же, как для изотермического, описываемого уравнением (1У.25) (с точностью до внешней силы F_i).

Ш.4. Диффузия в поле внешних сил

Из термодинамики неравновесных процессов следует, что движущей силой диффузионного переноса является градиент химического потенциала, а не просто градиент концентрации, как этого требует закон Фика.

Этот же вывод может быть сделан на основе использования понятия термодинамической активности a_i компонента реального раствора. Если в двух точках раствора активность a_i различна, то различен и его химический потенциал, ибо

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 - химический потенциал компонента i в стандартном состоянии, зависящий только от температуры.

При переходе атома i -го сорта из первой точки во вторую будет производиться работа, равная убыли свободной энергии Гиббса (в расчете на одну частицу): $-\Delta\mu_i$.

Работа является произведением силы на пройденный путь, поэтому

$$-\Delta\mu_i = X_i \Delta l.$$

В пределе, когда $\Delta l \rightarrow 0$, $X_i = -\text{grad } \mu_i$, что в расчете на одну частицу тождественно уравнению (1У.25).

Под воздействием силы X_i атомы приходят в направленное движение со средней скоростью $\langle v_i \rangle_{X_i} = u_i X_i$, где u_i - подвижность ионов, т.е. их скорость под действием единичной силы. В результате возникает диффузионный поток, плотность которого составляет

$$J_i = C_i \langle v_i \rangle_{X_i} = C_i u_i X_i = -u_i C_i \text{grad } \mu_i, \quad (1У.33)$$

где C_i - концентрация i -го компонента.

Плотность диффузионного потока J_i имеет размерность

$$[\text{ат./см}^2 \cdot \text{сек}].$$

Введем понятие о коэффициенте активности $\gamma_i = \frac{a_i}{C_i}$ и подставим в (1У.32) значение химического потенциала. При $T = \text{const}$

$$\begin{aligned} \text{grad } \mu_i &= KT \text{grad } \ln a_i = \\ &= KT (\text{grad } \ln C_i + \text{grad } \ln \gamma_i) = KT \text{grad } \ln C_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right). \end{aligned}$$

Окончательно

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{-u_i \text{grad } C_i}{C_i} \cdot KT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right) = \\ &= -u_i KT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right) \cdot \text{grad } C_i. \end{aligned} \quad (1У.34)$$

Сравнивая полученное выражение с первым законом Фика

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i,$$

видим, что коэффициент диффузии

$$D_i = u_i KT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right). \quad (1У.35)$$

Этот результат был впервые получен Даркеном.

Анализ формулы Даркена показывает, что для идеальных систем, когда $\gamma_i = \text{const} = 1$, выражение для коэффициента диффузии упрощается и между коэффициентом диффузии и подвижностью существует линейная связь:

$$D_i = u_i kT. \quad (1Y.36)$$

Последняя формула впервые была получена Эйнштейном и Смолуховским. Очевидно, что уравнение (1Y.36) справедливо для бесконечно разбавленных систем, когда $\text{grad } C_i \rightarrow 0$. Наилучшим образом это условие реализуется, когда $D_i = D_i^*$ — коэффициенту изотопной диффузии, где i^* — радиоактивный изотоп одного из основных компонентов диффузионной среды. В соответствующем диффузионном опыте атом i^* движется практически в постоянном силовом поле.

С другой стороны, уравнение (1Y.35) показывает, что коэффициент диффузии в реальном растворе зависит не только от кинетического фактора — подвижности u_i , но и от термодинамического — коэффициента активности.

Множитель в скобках в выражении (1Y.35) может приводить к диффузии против градиента концентрации, если

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} < -1.$$

Это так называемая восходящая диффузия или диффузия "в гору".

Если поток вещества возникает в результате двух причин — градиента концентрации и дополнительной внешней движущей силы F_i , то первый закон Фика следует записывать в виде

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i + C_i \langle v_i \rangle F_i. \quad (1Y.37)$$

Средняя скорость, приобретаемая частицей под действием внешней силы F_i , равна

$$\langle v_i \rangle_F = u_i F_i$$

Тогда

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i + C_i u_i F_i. \quad (1Y.38)$$

Сопоставление уравнений (1Y.34) и (1Y.38) вновь приводит к уравнению Эйнштейна (1Y.36). Кроме того, из равенства вторых слагаемых следует, что в реальных растворах появляется добавочная сила

$$F_i = - \frac{u_i kT}{u_i c} \cdot \frac{\partial \ln \delta_i}{\partial \ln c_i} \cdot \text{grad } C_i = - kT \text{grad } \ln \delta_i. \quad (19.39)$$

Эта сила передает влияние на поток градиента собственного потенциала поля кристалла, в котором движется диффундирующий атом. Такого градиента нет при самодиффузии. Им можно пренебречь, если раствор бесконечно разбавленный или идеальный. Однако для неидеальных растворов его влияние может быть весьма существенным. В процессе диффузии окружение атома меняется, и если взаимодействие движущего атома со всеми окружающими нельзя считать одинаковым, то меняется его "эффективная" подвижность.

Следовательно, необходимо отличать так называемую эффективную (по терминологии Маннинга) движущую силу диффузии

$$F_i = - kT \text{grad } \ln \delta_i$$

от концентрационной движущей силы

$$- \text{grad } C_i,$$

которая коррелирует с энтропией смешения.

Рассмотрим энергетические диаграммы (а), концентрационные профили (в) при диффузии атома без внешних сил (1) и с внешними силами (II).

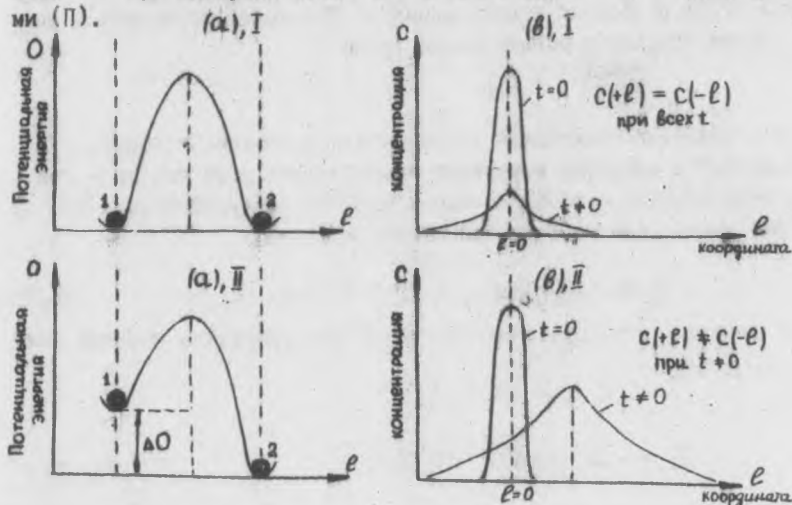


Рис. 10. Энергетические диаграммы и концентрационные профили при диффузии.

Исходная концентрационная кривая во всех случаях отвечает диффузионному образу типа "сэндвич".

Скачок атома при диффузии — термически активируемый процесс. Атом в процессе скачка преодолевает энергетический барьер. В отсутствие внешних сил барьер для скачка симметричен. Энергия, затрачиваемая на перемещение атома из некоторой плоскости (позиции) в соседнюю слева или справа, в среднем одна и та же. Следовательно, одинаковы вероятности и частоты таких переходов. Тем не менее диффузионный поток возникает потому, что число диффундирующих атомов меняется по координате $\ell: -\text{grad } C \neq 0$. Этому соответствует член $-D_i \text{grad } C_i$ в уравнениях (1У.37) и (1У.38).

Концентрационная кривая $c(\ell)$ по мере диффузии симметрично размывается. Ее центр остается в точке $\ell = 0$.

Появление внешней силы приводит к нарушению симметрии барьера. Вероятность перехода в направлении действия силы больше, чем в обратном. Симметрия концентрационной кривой нарушается, ее максимум сдвигается.

Такое определение понятия "внешняя сила" позволяет включить в число внешних сил наряду с электрической, силой тяжести и др. также силу, отражающую изменение взаимодействия между частицами вследствие изменения состава неидеального раствора.

Второй член в правой части уравнения (1У.37) описывает случай диффузии частиц в потоке жидкости или газа или при смещении решетки целого со скоростью V_k (вследствие эффекта Киркендалла). Поскольку в этом случае добавочная скорость, которую приобретает частица любого сорта, одна и та же, иногда выделяют эту часть потока отдельно и записывают уравнение (1У.37) в измененном виде:

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i + C_i \langle V_i \rangle_{F_i} + C_i V_k. \quad (1У.40)$$

Если роль внешней силы выполняет электрическая сила, то

$$F_{i,эл.} = -Z_i e \text{grad } \varphi, \quad (1У.41)$$

где Z_i — электровалентность иона,
 e — заряд электрона,
 φ — потенциал электрического поля.

В этом случае, если $\text{grad } C_i = 0$, согласно (1У.38),

$$J_i = C_i \langle V_i \rangle_{F_i} = C_i u_i F_{i,эл.} = -Z_i e C_i u_i \text{grad } \varphi. \quad (1У.42)$$

Плотность электрического тока j , переносимого заряженными частицами сорта i , равна произведению потока частиц на их заряд:

$$j = J_i x_i e = -(x_i e)^2 c_i u_i \text{grad } \varphi \quad (1У.43)$$

или, в соответствии с законом Ома,

$$j = -\sigma_i \text{grad } \varphi, \quad (1У.44)$$

где σ_i — удельная электропроводность.

$$\text{Отсюда } \sigma_i = (x_i e)^2 c_i u_i = x_i e c_i \langle v_i \rangle_{F_{i, \text{эл}}}. \quad (1У.45)$$

В последнем случае $\langle v_i \rangle_{F_{i, \text{эл}}}$ — подвижность заряженной частицы.

В электрохимии это средняя скорость движения при единичном градиенте электрического поля.

Подвижность $\langle v_i \rangle_{F_{i, \text{эл}}}$ связана с абсолютной подвижностью u_i и соотношением

$$\langle v_i \rangle_{F_{i, \text{эл}}} = u_i x_i e. \quad (1У.46)$$

Если процессы диффузии и электропереноса компонента сорта i могут в некотором веществе осуществляться одновременно, то, согласно принципам линейности и взаимности, они будут налагаться (влиять) друг на друга.

$$J_i = J_i = -L_{ii} \text{grad } \mu_i - L_{i\varphi} \text{grad } \varphi,$$

$$J_\varphi = x_i e j = -L_{\varphi i} \text{grad } \mu_i - L_{\varphi\varphi} \text{grad } \varphi. \quad (1У.47)$$

Значения диагональных кинетических коэффициентов легко определяются из следующих частных случаев.

а. Подвижные частицы сорта i не несут заряда: $x_i e = 0$ или $\text{grad } \varphi = 0$, т.е. $j = 0$. Тогда $J_i = J_i = -L_{ii} \text{grad } \mu_i$

или, принимая во внимание (1У.32),

$$L_{ii} = u_i c_i = \frac{u_i kT c_i}{kT} = \frac{D_i c_i}{kT}. \quad (1У.48)$$

б. Градиент химического потенциала $\text{grad } \mu_i = 0$. Приложение электрического поля не сопряжено с заметным переносом масс ($L_{ii} = 0$). Тогда $J_i = J_i = 0$, а $J_\varphi = x_i e j =$

$$= -L_{12} \text{ grad } \varphi .$$

Учитывая (1У.43 - 1У.45), получим

$$L_{22} = \frac{\sigma_i}{x_i e} = x_i e c_i u_i . \quad (1У.49)$$

В общем случае, когда перенос массы и заряда взаимосвязан, система уравнений (1У.47) может быть переписана следующим образом:

$$J_1 = -\frac{D_i C_i}{kT} \text{ grad } \mu_i - L_{12} \text{ grad } \varphi ,$$

$$J_2 = -L_{21} \text{ grad } \mu_i - \frac{\sigma_i}{x_i e} \cdot \text{ grad } \varphi .$$

Потоки J_1 и J_2 взаимосвязаны. Если объем образца не изменяется, то

$$J_1 + J_2 = 0 .$$

Это условие должно соблюдаться при всех x_i , т.е. при всех

$$-\text{grad } \mu_i \quad \text{и} \quad -\text{grad } \varphi .$$

Отсюда $L_{11} + L_{21} = 0$, а

$$L_{12} + L_{22} = 0 .$$

Тогда

$$L_{21} = -L_{11} = -\frac{D_i C_i}{kT} ,$$

а

$$L_{12} = -L_{22} = -\frac{\sigma}{x_i e}$$

Принимая во внимание соотношение взаимностей

$$L_{12} = L_{21} ,$$

получим известное уравнение Нернста-Эйнштейна, связывающее количественные характеристики процессов диффузии и ионной электропроводности:

$$\frac{D_i C_i}{kT} = \frac{\sigma_i}{x_i e} . \quad (1У.50)$$

Аналогичным образом может быть установлена взаимосвязь между диффузионными потоками в более сложном случае, например при диффузии атомов двух сортов и вакансий [11, 12] .

§.5. Стационарные состояния. Принцип минимума производства энтропии Пригожина-Гланда-Гланда

Стационарные состояния, т.е. состояния в которых свойства систем не зависят от времени и поддерживаются постоянными в результате внешних воздействий, играют большую роль в химии и биологии. Поэтому вопрос о специфической особенности стационарных необратимых процессов, отличающихся от нестационарных, являлся предметом неоднократного обсуждения.

Конкретно он заключается в установлении физической величины, которая при стационарном процессе имела бы экстремальное значение, подобно тому, как равновесное состояние характеризуется максимальной энтропией.

Ответ на этот вопрос был дан Онзагером в виде принципа наименьшего рассеяния энергии и независимо Пригожиным и Гланда-Гланда в виде принципа минимума производства энтропии: "Стационарное состояние, в котором происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния".

Следует заметить, что принцип минимума возникновения энтропии непосредственно следует из принципа минимума диссипации энергии Онзагера в стационарном случае. Принцип минимального возникновения энтропии справедлив только тогда, когда кинетические коэффициенты

\mathcal{L} постоянны и удовлетворяют соотношениям Онзагера. Так как для реальных систем это в общем случае неверно, то сказанное означает, что общие градиенты термодинамических свойств по системе в целом должны быть достаточно малы, чтобы допущения постоянства феноменологических коэффициентов приблизительно соблюдались.

Возможен переход к математическим соотношениям, передающим смысл теоремы Пригожина-Гланда-Гланда: "В любой замкнутой или открытой системе, удовлетворяющей соотношениям Онзагера, где макроскопическая скорость равна нулю и где локальные значения свойств

T, μ_1, \dots, μ_i у пограничных поверхностей фиксированы, стационарное состояние ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \frac{\partial \mu_i}{\partial t} = 0$ в каждой точке) соответствует минимуму функции

$$\Theta = \int \sigma_s \delta v, \quad (1V.51)$$

где Θ — скорость возникновения энтропии во всей системе".

В процессе развития системы от некоторого начального состояния до стационарного состояния скорость возникновения энтропии Θ постоянно уменьшается (ускорение $\frac{d\Theta}{dt} < 0$):

$$\frac{d\Theta}{dt} = \int \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} \delta v = \int \sum_i \left(\gamma_i \frac{\partial x_i}{\partial t} + x_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} \right) \delta v < 0. \quad (1У.52)$$

В стационарном состоянии изменение скорости возникновения энтропии в системе прекращается, т.е. ускорение

$$\frac{d\Theta}{dt} = 0, \text{ а } \Theta \rightarrow \Theta_{\min}. \quad (1У.53)$$

Из принципа Пригожина-Глансдорфа следует вывод об устойчивости стационарных состояний. Другими словами, принцип Ле-Шателье оказывается справедливым не только для равновесных систем, но и в неравновесной термодинамике.

В самом деле, при установлении в системе стационарного состояния внутренние неравновесные процессы в ней действуют в направлении, вызывающем понижение величины ежесекундного прироста энтропии. Если же система уже находится в стационарном состоянии, то она не может из него выйти путем самопроизвольного необратимого изменения. При выходе в результате флуктуации из этого состояния в системе возникнут внутренние потоки, которые вернут ее в стационарное состояние.

Ш.6. Взаимосвязь физических свойств и явлений в кристаллических твердых телах

Широкое применение разнообразных кристаллических веществ в качестве активных элементов различных приборов и устройств основано на их физических свойствах и явлениях, возникающих в кристаллах под влиянием внешних сил. Поэтому в заключение кратко остановимся на этой проблеме.

Довольно часто каждое физическое свойство кристалла изучается изолированно, вне связи с другими свойствами.

В действительности свойства кристалла взаимно связаны и под влиянием внешних сил возникает не одно, а несколько явлений, сложно переплетающихся и взаимодействующих друг с другом.

Например, нагревание кристалла способно вызвать не только изменение его энтропии и тепловое расширение, но и термоупругие напря-

жения и электрическую поляризацию вследствие пьезоэлектрического эффекта.

Воздействие электрического поля на диэлектрический кристалл может создать как электрическую поляризацию, так и электрооптический и обратный пьезоэлектрический эффекты.

Под действием механических напряжений могут возникать не только механическая деформация, но и пьезоэлектрический и пьезооптический эффекты.

В свою очередь, одно и то же явление может быть обусловлено разными воздействиями и разными свойствами кристалла. В частности, механическая деформация кристалла может быть вызвана упругостью кристалла при механическом воздействии, обратным пьезоэлектрическим эффектом при действии электрического поля, тепловым расширением при изменении температуры.

Если вернуться к формуле (II.87), то взаимную связь между воздействием, способным изменять какое-либо свойство кристалла, и достигнутым эффектом (наблюдаемым явлением) можно представить в виде соотношения:

$$\text{явление (эффект)} = \text{свойство} \times \text{воздействие}. \quad (IV.54)$$

В последних трех случаях деформация рассматривалась как возникающее явление. Напротив, когда сама деформация создает пьезоэлектрический или пьезооптический эффект, она является воздействием, вызывающим новое явление.

Таким образом, характер причинно-следственной связи определяется условиями опыта. Изменение условий эксперимента может поменять местами причину и следствие. Однако между воздействием и возникающим явлением связь всегда осуществляется через физическое свойство кристалла, причем различные свойства проявляются одновременно и в сложном взаимосочетании.

Следует иметь в виду, что эти свойства кристалла могут обладать различной анизотропией, описываться тензорами различных рангов или скаларами, и направления их оптимальных значений не будут совпадать. Кроме того, далеко не всегда можно пользоваться линейными законами. Учет нелинейных зависимостей (например, в электрооптике) [10] открывает принципиально новые и сейчас уже широко используемые физические явления и области применения. Наконец, речь пока шла о взаимосвязи равновесных физических свойств кристаллов (рис. 11) [9].

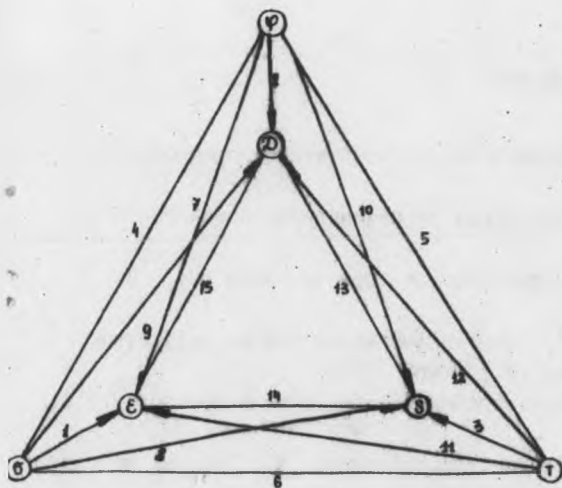


Рис.11. Схема взаимосвязи равновесных физических свойств кристаллов.

- σ - механическое напряжение;
 ϵ - механическая деформация,
 φ - напряженность электрического поля;
 \mathcal{D} - индукция электрического поля;
 T - абсолютная температура;
 S - энтропия.

- 1 - упругость,
 2 - диэлектрическая проницаемость,
 3 - теплоемкость,
 4 - электромеханические эффекты,
 5 - электротермические эффекты,
 6 - термоупругие эффекты,
 7 - прямой пьезоэлектрический эффект,
 8 - пьезокалорический эффект,
 9 - обратный пьезоэлектрический эффект,
 10 - электрокалорический эффект,
 11 - тепловое расширение,
 12 - пьезоэлектрический эффект,
 13 - теплота поляризации,
 14 - теплота деформации,
 15 - электрострикция.

Если на рис. 11 заменить символы φ и \mathcal{D} на H (напряженность магнитного поля) и B (магнитная индукция), то получим диаграмму аналогичного вида, которая устанавливает взаимосвязь тепловых, механических и магнитных свойств в равновесных условиях.

Очевидно, что переход от равновесных термодинамических систем к неравновесным, когда на рассмотренные явления накладываются процессы переноса массы, электричества и теплоты, еще более усложняет задачу. Для кристаллических веществ она отчасти проанализирована в

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., ИЛ., 1960.
2. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966.
3. Гроот С. де., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1964.
4. Гландорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., Мир, 1973.
5. Еремич Е.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов. МГУ, 1975.
6. Еремич Е.Н. Основы химической термодинамики. М., Высшая школа, 1978.
7. Базаров И.П. Термодинамика. М., Высшая школа, 1976.
8. Хааге Р. Термодинамика необратимых процессов. М., Мир, 1967.
9. Пасколькова М.П. Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.
10. Лешудев И.С. Электрические кристаллы. М., Наука, 1979.
11. Бошштейн Б.С., Бошштейн С.З., Луховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М., Металлургия, 1974.
12. Бошштейн Б.С. Диффузия в металлах. М., Металлургия, 1978.

Владимир Михайлович Буковский

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ХИМИКОВ

Учебное пособие

Редактор И.П.Кувшинова
Темплан 1979, поз. 1798

Подписано к печати 07.09.79

Формат 60х84/16. Бумага для множительных аппаратов.

Печать офсетная. Усл.-печ.л. 4,65. Уч.-изд.л. 4,7

Тираж 1000 экз. Заказ № 628 Цена 10 коп.

Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени А.М.Горького. Свердловск, пр. Ленина, 51.

Типолаборатория УрГУ. Свердловск, пр. Ленина, 51.

